

545

THÈSE

présentée a la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO LOPEZ-DELGADO

Sujet de la Thèse

ETUDE DES SPECTRES ELECTRONIQUES DU BENZENE
EN SOLUTION SOLIDE

Première partie : LA MATRICE

Soutenue le 25.11.69 devant la Commission d'Examen

MM. M. MAGAT

Président

P. G. de GENNES

S. LEACH

R. LEFEBVRE

G. MAYER

A. ROUSSET

} Examineurs

THÈSE

présentée a la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO LOPEZ-DELGADO

Sujet de la Thèse

ETUDE DES SPECTRES ELECTRONIQUES DU BENZENE
EN SOLUTION SOLIDE

Première partie : LA MATRICE

Soutenue le 25.11.69 devant la Commission d'Examen

MM. M. MAGAT

Président

P. G. de GENNES

S. LEACH

R. LEFEBVRE

G. MAYER

A. ROUSSET

} Examineurs

THÈSE

Présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

MICHAËL LOPEL-DELUARD



sur la thèse

ETUDE DES SPECTRES ELECTROMAGNETIQUES EN SOLUTION SOLIDE

Présentée par : LA MARIÉE

Soutenue le 22.11.68 devant la Commission d'Examen

Président

M. MAGAT

Assesseurs

P. G. de GENNES
S. LACH
R. LEBLANC
G. MAYER
A. ROUSSET

A I N G O L D

(Cuando Ingold empezó a trabajar el benceno no era todavía más que "bicarburo de hidrógeno" ; cuando nosotros empezamos este trabajo encontramos el de Ingold y el benceno era ya hexagonal).

A GLADDY-LONG-LEGS

(Por el apoyo moral
y material)

P R E M I E R E P A R T I E

LA MATRICE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES

..."This imagining process (building science) is so difficult that there is a division of labor in physics : there are theoretical physicists who imagine, deduce, and guess at new laws, but do not experiment ; and then there are experimental physicists who experiment, imagine, deduce, and guess".

R.P.Feynman, dans
"Lectures on Physics" .

S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N.....	I
C H A P I T R E I	1
<u>LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</u>	<u>1</u>
1. LES PRODUITS	1
1.1. LES SOLUTES	1
1.2. LES MATRICES	3
1.2.1. Les matrices vitreuses.....	3
1.2.2. Les matrices cristallines.....	3
2. LA MANIPULATION DES ECHANTILLONS	4
2.1. LE PRINCIPE DU "SYSTEME"	5
2.2. LA REALISATION DU "SYSTEME".....	5
2.3. LE SCHEMA DE L'APPAREIL	7
2.3.1. La production du fluide	7
2.3.2. La "cheminée" de circulation	7
2.3.3. Le contrôle de la température.....	7
2.3.4. L'échauffement du fluide et la stabilisation de la température.....	7
2.4. L'APPAREIL ET SON FONCTIONNEMENT.....	8
2.4.1. Le fonctionnement de l'appareil.....	8
2.4.2. Le prototype	8
3. L'EXCITATION DES SPECTRES.....	9
3.1. SPECTRES DE LUMINESCENCE	9
3.2. SPECTRES DE REFLEXION-DIFFUSION	9
4. LES MACHINES OPTIQUES.....	10
4.1. SOURCES D'EXCITATION ET FILTRES.....	10
4.2. SPECTROGRAPHES ET PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES	11
5. LES MESURES DE LONGUEUR D'ONDE ET D'INTENSITE DES BANDES.....	11
5.1. MESURES DE λ	11
5.2. MESURÉS D'INTENSITE	12
BIBLIOGRAPHIE.....	13

C H A P I T R E I I	14
<u>EFFET DE LA MATRICE SUR LES SPECTRES ELECTRONIQUES DU SOLUTE</u>	14
1. LES SPECTRES ELECTRONIQUES DU SOLUTE DANS LES DIFFERENTS ETATS	
D'AGREGATION.....	14
1.1. LES SPECTRES EN PHASE GAZEUSE (MOLECULE ISOLEE).....	15
1.2. SPECTRES EN PHASE LIQUIDE ET EN SOLUTION LIQUIDE	
(EFFET DE SOLVANT).....	16
1.2.1. Le déplacement des maxima	16
1.2.2. L'élargissement des bandes.....	16
1.2.3. La modification des intensités.....	16
1.2.4. L'apparition de nouvelles bandes	16
1.2.5. La formation de complexes	17
1.3. SPECTRES EN PHASE CRISTALLINE	17
1.3.1. L'effet de température	17
1.3.2. L'effet diélectrique.....	18
1.3.3. L'effet excitonique.....	18
1.3.4. L'effet de polarisation	18
1.3.5. L'effet du champ cristallin.....	18
1.3.6. Les effets aléatoires.....	18
1.4. SPECTRES EN SOLUTION SOLIDE.....	19
1.4.1. Les matrices vitreuses	19
1.4.2. Les matrices cristallines. Spectres de quasi-raies	21
1.5. LES COMPOSES D'INCLUSION.....	23
1.6. THEORIES DES SPECTRES DES QUASI-RAIES (ANALOGIE OPTIQUE	
DE L'EFFET MOSSBAUER)	25
1.6.1. L'Effet Mössbauer nucléaire.....	25
1.6.2. L'Effet Mössbauer électronique.....	27
2. EFFET DE LA MATRICE SUR LA SYMETRIE EFFECTIVE DES FONCTIONS D'ONDE	
ELECTRONIQUES DU BENZENE	29
2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	30
2.2. DISCUSSION.....	32
2.2.1. La perte de symétrie de l'état fluorescent.....	32
2.2.2. La perte de symétrie de l'état phosphorescent	33
2.2.3. Le choix de la matrice.....	34
3. CONCLUSIONS	35
BIBLIOGRAPHIE	36

C H A P I T R E I I I	39
<u>L'EFFET DU CCl_4</u>	39
1. L'EFFET DU CCl_4 SUR LES SPECTRES ELECTRONIQUES ET LE PROBLEME DU SECOND ETAT TRIPLET DU BENZENE.....	39
1.1. INTRODUCTION AU PROBLEME.....	39
1.2. TENTATIVES EXPERIMENTALES POUR ATTEINDRE LE SECOND ETAT TRIPLET.....	40
1.2.1. Les soi-disantes bandes de Ham	41
1.3. NOS RESULTATS DANS LES MATRICES VITREUSES.....	42
1.3.1. Spectres d'absorption.....	42
1.3.2. Spectres de fluorescence.....	43
1.3.3. Spectres de phosphorescence.....	44
1.4. DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	44
1.4.1. Critique de l'hypothèse de Ham.....	45
1.4.2. Le pseudo-déplacement différentiel.....	45
1.5. LE "QUENCHING" TOTAL DE LA LUMINESCENCE	47
2. LA PHOTOIONISATION DU BENZENE EN MILIEU RIGIDE EN PRESENCE DE CCl_4	48
2.1. EXPERIENCES ET RESULTATS.....	48
2.1.1. La "Photocoloration".....	48
2.1.2. Le "Photoblanchissage" et l'effet de la température...49	
2.1.3. L'effet des solvants et des impuretés.....	49
2.1.4. L'effet des solutés	50
2.1.5. La "Radiocoloration".....	50
2.1.6. La résonance paramagnétique électronique.....	51
2.2. DISCUSSION.....	51
2.2.1. La nature des centres colorés	52
2.2.2. Le mécanisme de formation des centres colorés.	53
2.2.3. L'effet de "Quenching".....	56
3. CONCLUSIONS	57
BIBLIOGRAPHIE	59

C H A P I T R E I V	62
<u>L'EFFET D'OXYGENE ET DES GAZ OCCLUS</u>	62
1. L'EFFET D'OXYGENE DANS LES MILIEUX FLUIDES	62
1.1. LES DONNEES EXPERIMENTALES	62
1.1.1. L'absorption dans la région de 2650 Å	62
1.1.2. L'absorption dans la région de 3400 Å	62
1.2. L'HYPOTHESE DU RENFORCEMENT DU COUPLAGE SPIN-ORBITE	63
1.3. L'HYPOTHESE DU COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE	64
LES TENTATIVES D'ANALYSE DE L'ABSORPTION $T_0 + S_0$ DANS LA	
1.4. VAPEUR DE C_6H_6 SOUS PRESSION D' O_2	66
1.5. DISCUSSION	67
1.5.1. La structure vibronique	68
1.5.2. L'énergie de la transition	68
1.6. CONCLUSIONS	70
2. L'EFFET D'OXYGENE DANS LES MATRICES VITREUSES	70
2.1. EXPERIENCES ET RESULTATS	70
2.2. QUELQUES REFLEXIONS CONCERNANT L'ABSENCE D'EFFET D'OXYGENE	
DANS LES MATRICES VITREUSES	71
3. L'EFFET D'OXYGENE ET DES GAZ OCCLUS DANS LE CRISTAL	72
3.1. L'EFFET SUR LA FLUORESCENCE	72
3.1.1. Expériences et résultats	73
3.1.2. Discussion et conclusions	74
3.2. LES NOUVELLES TENTATIVES POUR ATTEINDRE LE SECOND ETAT	
TRIPLLET DU BENZENE	75
3.2.1. Les expériences de Colson et Bernstein	75
3.2.2. Quelques remarques critiques concernant les	
expériences de Colson et Bernstein	76
4. CONCLUSION GENERALE	78
BIBLIOGRAPHIE	80

C H A P I T R E V	82
<u>L'ETUDE DES MATRICES CRISTALLINES PAR LA METHODE DE LA "SONDE</u>	
<u>ELECTRONIQUE"</u>	82
1. LE PRINCIPE DE LA METHODE	83
1.1. LE SOLUTE SE TROUVE DISPERSE	83
1.2. L'INTERACTION SOLUTE-SOLUTE DOIT ETRE NEGLIGEABLE.....	83
1.3. LES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DU SOLUTE AURONT DES	
ENERGIES INFERIEURES A CELLES DU SOLVANT	83
1.4. L'INTERACTION SOLVANT-SOLUTE DOIT CORRESPONDRE A UNE	
FAIBLE PERTURBATION	83
1.4.1. L'effet des interactions moléculaires sur la	
conformation et la dynamique des molécules du	
soluté.....	84
1.4.2. L'effet des interactions moléculaires sur la	
structure vibronique des spectres	85
2. ETUDE DE L'ETAT DE DISPERSION DU BENZENE EN SOLUTION SOLIDE DANS	
LES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES PAR LA METHODE DE LA SOUDE	
ELECTRONIQUE	86
2.1. LE CAS DES PARAFFINES LINEAIRES	87
2.1.1. Concentration 5 M.....	87
2.1.2. Concentration $5 \cdot 10^{-1}$ M	88
2.1.3. Concentration $5 \cdot 10^{-2}$ M	88
2.1.4. Concentrations $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ M	88
2.2. LE CAS DU CYCLOHEXANE	89
2.2.1. Concentration 5 M	89
2.2.2. Concentrations $\leq 5 \cdot 10^{-1}$ M	90
2.3. CONCLUSIONS	90
3. ETUDE DU POLYMORPHISME CRISTALLIN DU CYCLOHEXANE PAR LA METHODE DE	
LA SONDE ELECTRONIQUE	90
3.1. L'EXPERIENCE ET LA DISCUSSION DES RESULTATS	90
3.1.1. Description de l'expérience	91
3.1.2. Quelques remarques sur les résultats de l'expé-	
rience (fluorescence)	91
3.1.3. Quelques remarques concernant les autres transi-	
tions électroniques (l'a sorption et la phos-	
phorescence).....	92

3.1.4. Quelques données sur les mouvements moléculaires du cyclohexane obtenus par d'autres méthodes physico-chimiques	93
3.2. L'INTERPRETATION DES RESULTATS DE NOTRE EXPERIENCE	94
4. REFLEXIONS SUR LES PROPRIETES DU SYSTEME BENZENE-CYCLOHEXANE	95
4.1. DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES DU SYSTEME	95
4.2. LES STRUCTURES CRISTALLINES DES COMPOSANTS DU SYSTEME	96
4.3. LA SYMETRIE EFFECTIVE DES FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES DU BENZENE DANS LE SYSTEME.....	97
4.4. QUELLE EST LA STRUCTURE DU SYSTEME	98
5. CONCLUSIONS GENERALES	99
BIBLIOGRAPHIE	101

C H A P I T R E V I	103
<u>L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET LES "BANDES SATELLITES" DANS LE SYSTEME</u>	
<u>BENZENE-CYCLOHEXANE</u>	103
1. LES BANDES "SATELLITES"	103
1.1. LE PHENOMENE DES "MULTIPLETS"	103
1.2. LES PHONONS LOCALISES	105
2. L'EFFET DE LA TEMPERATURE - LES "BANDES CHAUDES"	107
2.1. L'ETUDE DE LA FLUORESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	107
2.1.1. L'effet de la température	107
2.1.2. L'effet de la matrice	109
2.1.3. L'effet isotopique	110
2.1.4. L'interprétation du phénomène	110
2.2. L'ETUDE DE LA PHOSPHORESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	113
2.2.1. Les bandes chaudes en phosphorescence	113
2.2.2. L'attribution des bandes chaudes observées en phosphorescence	114
3. DERNIERES REFLEXIONS SUR LES PROPRIETES ET LA STRUCTURE DU SYSTEME	
BENZENE-CYCLOHEXANE	116
3.1. LA QUESTION DU DESEQUILIBRE THERMIQUE DU SYSTEME SOUS L'ACTION DU RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE	116
3.2. LA STRUCTURE DU SYSTEME ET L'EFFET MOSSBAUER ELECTRONIQUE	117
4. CONCLUSIONS	119
5. APPENDICE I	119
BIBLIOGRAPHIE	122

INTRODUCTION

La technique des matrices rigides, associée le plus souvent à celle des basses températures, a été de plus en plus employée pour l'étude par voie spectroscopique des propriétés moléculaires des solutés. Les avantages de cette technique sont très nombreux ; pour le spectroscopiste les plus évidentes sont, d'une part, la possibilité de "piéger" des espèces moléculaires, instables dans d'autres états d'agrégation, telles que des molécules excitées à des états métastables (triplets par exemple), des radicaux libres, etc ; d'autre part, du fait de travailler à basse température, les transitions électroniques observées se font, en général, à partir du niveau de vibration $v = 0$ de l'état de départ, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de "bandes chaudes", en même temps que les rotations sont "gelées", ce qui simplifie de façon notable la structure des spectres et facilite l'analyse des transitions vibroniques.

Mais heureusement, ou malheureusement (celà dépend du point de vue philosophique) dans la nature, les associations ne vont pas sans interaction ; alors la technique de matrice ne va pas sans contrepartie ; en effet, avant d'aborder l'étude des propriétés moléculaires du soluté par n'importe quelle technique (spectroscopie optique, R.P.E., ou autres) il faut déterminer avec la plus grande exactitude, comment ces propriétés sont modifiées par cause de l'interaction avec la matrice. Très souvent les auteurs ont sousestimé ce problème, arrivant à des interprétations erronées des résultats expérimentaux.

Le but de notre travail était, à l'origine, celui de déterminer les propriétés du benzène excité au premier état triplet. En phase vapeur l'absorption vers cet état n'est pas observable (très faible probabilité de transition) et l'émission vers le fondamental non plus (la désactivation non radiative est prépondérante à cause de la longue durée de vie de l'état). Il fallait donc placer la molécule dans une matrice idéale, où l'état triplet, peuplé par voie indirecte (excitation dans le système des états singulets, suivie de transfert interne vers le système d'états triplets) ne soit pas désactivé avant d'émettre ; cette matrice doit être transparente au rayonnement excitateur. Maintenant, en suivant notre postulat, il nous faut déterminer l'effet de l'interaction matrice-soluté sur la structure du spectre avant de passer à son analyse ;

il est nécessaire donc de comparer le spectre en matrice avec le spectre "non perturbé" dans le gaz à faible pression. Mais on emploie la technique de matrice parce que ce dernier n'est pas observable... C'est un cercle vicieux ! Pour en sortir voici donc quelle a été notre méthode de travail :

1) Depuis sa découverte en 1825 par Faraday (*) le "bicarbure d'hydrogène" (c'est ainsi que le père du benzène l'appelait à l'origine) a été l'objet d'incessantes recherches à l'aide de toutes les techniques de la physico-chimie, et bien d'autres branches des sciences expérimentales et théoriques. Les auteurs ont beaucoup étudié la transition électronique entre l'état fondamental et le premier état singulet excité (état fluorescent) dans la vapeur à faible pression ; on connaît bien en conséquence la structure de ce spectre pour la molécule "libre".

2) Nous comparons systématiquement le spectre électronique obtenu dans la matrice avec celui de la phase gazeuse et nous dressons un catalogue des différences significatives entre les deux : c'est l'effet de matrice.

3) Ensuite cet effet est extrapolé à la transition de phosphorescence dans les mêmes conditions expérimentales.

4) Cependant il faut vérifier que cette extrapolation est légitime, car à priori rien ne peut être dit, les deux états présentant des structures électroniques différentes. Pour surmonter la difficulté nous avons comparé les spectres de fluorescence (F) et phosphorescence (P) du benzène dans un grand nombre de matrices de nature hétéroclite, en examinant soigneusement tous les caractères des deux spectres (F et P) et en notant les variations observées en passant d'une matrice à une autre. Ce travail, résumé au chapitre II, nous a permis de vérifier que l'extrapolation est légitime.

5) Maintenant il ne nous restait que l'analyse du spectre de phosphorescence, une fois éliminés les caractères venant de l'effet de la matrice, pour établir les propriétés spectroscopiques de l'état triplet, en appliquant la méthode classique de la substitution isotopique. Mais, quelle matrice ?

(*) "...discovered when he investigated the nature of an oil found in the receptacles of the compressed illuminating gas made from whale oil".
Encyclopædia Britannica, Tome 3, 491 (1966).

Car les spectres du benzène dans des matrices vitreuses, les seuls rapportés dans la littérature, quand ce travail a commencé, étaient composés de bandes larges de quelques centaines de cm^{-1} , ce qui interdisait toute mesure précise des fréquences. Là dessus nous avons eu une chance inouïe: en manipulant nos innombrables matrices nous sommes tombé sur le cyclohexane ; le benzène en solution diluée dans cette matrice à basse température montre l'Effet Mössbauer Optique le plus beau qui n'ait été jamais rapporté dans la littérature jusqu'à maintenant (cette appellation sera justifiée au chapitre II).

Nous allons diviser ce rapport en deux parties bien distinctes : une première partie où les interactions soluté-matrice seront étudiées en détail afin de dégager l'effet de matrice sur les spectres ; une seconde partie où l'on s'occupera, par l'analyse des spectres, des propriétés moléculaires du benzène.

Très tôt il a été compris que la structure des spectres dans les différentes matrices dépendait de la façon dont les échantillons étaient préparés, de leur "histoire". Nous commencerons donc la première partie de ce mémoire, au chapitre I, par la description des techniques expérimentales qu'il a été nécessaire de développer pour le traitement thermique des échantillons et l'excitation des spectres à température variable.

Au chapitre II, en appliquant notre méthode de travail décrite ci-dessus, nous allons tirer quelques conclusions en ce qui concerne la symétrie effective des fonctions d'onde électroniques du soluté dans les conditions d'expérience.

Il était normal, car on a beaucoup parlé des effets du CCl_4 et de l' O_2 sur les transitions singulet-triplet, d'examiner ces questions aux chapitres III et IV.

Au chapitre V, en changeant complètement d'optique nous allons montrer comment l'étude des variations dans la structure des spectres électroniques du soluté en fonction des paramètres tels que la température, ou l'"histoire thermique" des échantillons va nous renseigner sur les propriétés physicochimiques de la matrice ainsi que sur le problème capital concernant l'état de dispersion du soluté dans la matrice. Nous examinerons ici, en même temps, les propriétés du système Benzène-Cyclohexane.

Mais avant de finir la première partie, et pour compléter notre catalogue des effets de matrice, il fallait déterminer la nature d'un certain nombre de bandes faibles apparaissant dans les spectres du système Benzène-Cyclohexane et montrant un comportement particulier en fonction de la température. L'étude systématique des spectres en fonction de ce dernier paramètre sera donc faite au sixième chapitre, et on en profitera pour examiner, encore une fois, la structure de notre système.

Dans la seconde partie, avant de présenter les analyses des spectres de fluorescence et phosphorescence du benzène et neuf de ses dérivés isotopiques, nous établirons, dans le chapitre premier, le modèle moléculaire et sa dynamique interne et nous examinerons, en même temps, le problème de l'attribution en fréquence des modes de vibration, notamment ceux de la classe de symétrie B_{2u} .

Dans le second chapitre, après un bref regard sur la structure électronique du système moléculaire, on passera en revue les problèmes que posent les transitions électroniques entre l'état fondamental et les états fluorescent et phosphorescent afin de voir quels sont ceux (des problèmes) qui restent à éclaircir, notamment les questions de la représentation de symétrie du premier état triplet, le mécanisme de la perturbation vibro-spin-orbite qui permet sa désactivation radiative vers l'état fondamental et, surtout, la question de savoir si cet état appartient encore au modèle hexagonal : c'est là thèse que nous soutenons.

Après cette introduction les analyses vibroniques des spectres de luminescence seront exposées au chapitre III, suivies des notes et commentaires sur les attributions des bandes, la structure des spectres et les fréquences de vibration.

Les principaux résultats de ces analyses seront discutés au quatrième chapitre et nous finirons ce mémoire, comme le veut la coutume, par une conclusion générale, où l'on collectionnera les conclusions tirées de chaque chapitre en essayant de voir ensuite quels sont les points qui restent obscurs et proposer des expériences pour les éclaircir.

Maintenant nous voulons faire une remarque importante ; la page de garde de ce manuscrit commence en ces termes : "Thèses présentées à la Faculté.. par Mr...", suit le nom d'une seule personne. Nous prions le lecteur de prendre aux mots cette proposition, car ces thèses, effectivement présentées, pour des besoins administratifs, par cette personne en question, sont en réalité le fruit du travail d'une équipe de recherches, créée au sein du CNRS, et dirigée, au fil des années par Sydney Leach ; Lydie Grajcar, Antonio Lopez-Campillo, Ricardo Lopez-Delgado, André Nahon, Eva Mygirdicyan et Maria-Claudina Thomas-Magos ayant fait partie de cette équipe, avec la collaboration technique de Gisèle Dion, Roger Etcheberry et Jacques Lefèvre.

Tout le long de ce travail notre équipe de recherches a été hébergée par le Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements ; l'homme qui dirige ce Laboratoire, Michel Magat, a été aimé par nous tous.

Avant d'entrer dans le sujet, nous voudrions souligner le fait que tout a commencé un jour de l'année 1959. Monsieur A.Rousset, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux nous rendait visite au Laboratoire de Chimie Physique de la rue Pierre Curie. A.Rousset, S.Leach et moi-même (R.L.D.), nous sommes descendu dans les caves ténébreuses du Laboratoire et là, très fiers, nous avons montré à M.Rousset les merveilleux spectres de luminescence du benzène en solution solide dans le cyclohexane. M. Rousset a alors cherché dans le fond de ses cartons et il a sorti les premières épreuves, toutes fraîches, d'une note aux Comptes Rendus à l'Académie des Sciences, où lui et ses collaborateurs montraient le beau phénomène et donnaient une première analyse des spectres. Après discussion il fut convenu qu'à Paris, nous allions nous charger d'étudier le problème dans le détail. Ce rapport, que l'on soumet à votre considération, est le fruit de cet engagement.

Nota : Le lecteur bienveillant est prié de faire abstraction des innombrables idiotismes étrangers à la langue française, ainsi qu'aux multiples fautes de syntaxe et à la lourdeur du discours. Le lecteur aura sans doute compris que le présentateur et le rédacteur de ces thèses sont la même personne, dont le nom n'a pas de consonnance française.

"Brevi esse laboro, obscurus fio"
Horace, *Ars Poetica*, 25.

C H A P I T R E I

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce travail nous poursuivions un double objectif, à savoir :

a) d'une part il fallait trouver une matrice idéale pour y disperser le benzène (et dérivés isotopiques), afin d'obtenir une situation proche de celle du "gaz orienté" (voir les chapitres qui suivent) ; pour cela il a été nécessaire de chercher parmi un grand nombre de solvants, purs ou mélangés, vitreux ou cristallins.

b) d'autre part, il fallait déterminer le plus clairement possible l'effet de la matrice sur la structure des spectres électroniques du benzène, en soumettant les échantillons à des cycles thermiques bien définis et en enregistrant ensuite ces spectres à des températures fixes. Il était donc nécessaire de mettre au point un système capable de faire varier à volonté la température de l'échantillon, tout en pouvant la fixer à une valeur quelconque dans la gamme la plus large.

Nos échantillons ont été la plupart du temps des poudres cristallines opaques, ce qui nous a obligé à développer de nouvelles méthodes d'obtention des spectres, notamment en ce qui concerne les spectres d'absorption.

1.- LES PRODUITS

Nous en avons utilisés de trois sortes :

1.1.- LES SOLUTES

Dix espèces moléculaires isotopiques ont été soumises à l'étude :

Benzène-d₀, C₆H₆ ; Merck (Darmstat) ; pur, cristallisé, exempt de thiophène ; il a été distillé deux fois sur colonne à billes de 1 m de hauteur. L'analyse chromatographique montre ensuite la présence de toluène à la concentration d'environ 10⁻⁴ M.

Benzène-d₁, C₆H₅D ; Merck, Sharp and Dohme (Canada). Pureté isotopique affichée : 99,5 %. Dans les spectres (voir seconde partie de ce mémoire) de ce composé on observe les bandes du C₆H₆ avec une intensité non négligeable.

Benzène o-d₂, 1,2-C₆H₄D₂ ; ibid. Dans les spectres on trouve du C₆H₆ et C₆H₅D avec des intensités non négligeables.

Benzène p-d₂, 1,4-C₆H₄D₂ ; ibid. Les spectres montrent aussi la présence de C₆H₆ et C₆H₅D ; intensités respectives ~ 0,1 % et 2 %.

Benzène o-d₃, 1,2,3-C₆H₃D₃ ; ibid. Comme il fallait s'y attendre on détecte C₆H₆ (traces), C₆H₅D (< 0,1 %) et C₆H₄D₂ (> 1 %).

Benzène sym-d₃, 1,3,5-C₆H₃D₃ ; mêmes caractéristiques que pour l'autre dérivé trideutérié.

Benzène m-d₄, 1,3,4,5-C₆H₂D₄ ; fourni aimablement par le Professeur A.H.Kalantar (Université de Alberta, Canada) ; pureté isotopique affichée : 96,2 M %. Les spectres obtenus ne montrent pas des bandes parasites pouvant appartenir à d'autres dérivés isotopiques.

Benzène p-d₄, 1,2,4,5-C₆H₂D₄^(*) ; même provenance (Kalantar), mêmes caractéristiques.

Benzène o-d₄, 1,2,3,4-C₆H₂D₄ (Kalantar) ; la luminescence du o-d₃ est visible avec une intensité d'environ 3 %.

Benzène-d₆, C₆D₆ ; pour ce composé nous nous sommes approvisionnés à deux sources : Merk, Sharp and Dohme ; pureté isotopique 99,9 % ; spectres très purs. Service des molécules marquées du C.E.A. (France) ; pureté isotopique 98 % ; l'analyse par chromatographie gazeuse montre la présence d'une impureté à la concentration de ~ 10⁻³ M ; elle a été identifiée comme étant du toluène-d₈.

La présence d'impuretés isotopiques dans nos échantillons a vraiment compliqué les analyses des spectres ; une méthode itérative a dû être employée : on déterminait la fréquence absolue des bandes les plus intenses dans les spectres de toutes les espèces moléculaires étudiées en recherchant

(*) Nous avons aussi employé un échantillon de 1,2,4,5-C₆H₂D₄ de Merk, Sharp and Dohme ; une première ébauche d'analyse de ces spectres nous a fait tout de suite comprendre que tous les isotopes du benzène étaient présents dans des proportions quasi-équivalentes, sauf pour le composé ci-dessus mentionné, qui donnait les spectres les plus faibles !

ensuite leur présence (comme bandes plus ou moins faibles) dans tous les spectres ; on recommençait le procédé avec des bandes moins intenses et ainsi de suite. En définitive les analyses ont été possibles grâce au déplacement isotopique des fréquences ; cependant quelques ambiguïtés subsistent à cause des inévitables superpositions des bandes pouvant appartenir à des isotopes différents.

En plus de ces solutés, nous avons employé, pour l'étude de la photo-ionisation du benzène en présence de CCl_4 (voir chap.III), une série des dérivés substitués du benzène : toluène, xylènes, phénol, anisole, aniline, diméthylaniline, fluorobenzène, chlorobenzène, benzaldéhide, acide benzoïque et benzonitrile, fournis par Merck, Touzart et Matignon ou Prolabo, étiquetés purs pour analyse, sans purification ultérieure, sauf pour le toluène et l'aniline qui ont été distillés sur colonne juste avant usage.

1.2.- LES MATRICES

1.2.1.- *Matrices vitreuses.* Nous entendons par là des composés organiques, purs ou mélangés, qui, par refroidissement jusqu'à la température de l'azote liquide procurent un milieu isotrope, plus ou moins rigide et transparent au rayonnement utilisé :

Isopentane ; milieu non polaire ; faible rigidité.

Méthylcyclohexane ; milieu non polaire, rigidité plus marquée ; tendance aux craquelures.

MP ; les deux composés précédents peuvent se mélanger dans toutes proportions pour donner un verre transparent à basse température, et dont la rigidité dépend naturellement de la proportion de méthylcyclohexane.

Ethanol ; milieu polaire à grande rigidité et forte tendance à craqueler ; les cellules le contenant cassent à une cadence remarquable.

EPA ; mélange d'éthanol, éther éthylique et isopentane dans les proportions de 2-5-5 respectivement ; milieu polaire à grande rigidité.

CD ; mélange de cyclohexane et décaline (décahydronaphthalène) dans la proportion 1/3 ; milieu non polaire, très rigide.

1.2.2.- *Matrices cristallines.* Par refroidissement à 77°K, elles donnent des poudres microcristallines blanches, opaques :

Hydrocarbures paraffiniques linéaires ; nous avons utilisé une série du n-hexane au n-decane de provenance Merck.

Hydrocarbures paraffiniques cycliques ; la série cyclopentane-cyclo-octane a été employée ; même provenance.

Tétrachlorure de carbone ; Merck (Darmstat), "pur pour spectroscopie", sans purification ultérieure. Cependant, pour notre étude sur l'effet de CCl_4 (voir chap. II et III), où ce composé est ajouté aux solutions de benzène dans des proportions relativement faibles, nous avons utilisé un produit purifié par Nina Ivanoff (Maître de Recherches au CNRS, Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements, Faculté des Sciences d'Orsay) de la façon suivante :

1) Irradiation prolongée avec la raie de λ 2537 du Hg, afin de fixer les composés insaturés.

2) Lavage au bisulfite de sodium et ensuite à l'eau distillée.

3) Distillation sur colonne à billes de 2 m de hauteur pour éliminer le chloroforme ; on dessèche sur oxyde de barium.

4) Finalement il est distillé sous vide et gardé en ampoule scellée.

Les hydrocarbures paraffiniques ont été purifiés par la méthode de Potts⁽¹⁾. Des échantillons de ces solvants ainsi traités étaient irradiés à basse température, face à un spectrographe à grande ouverture (f/4,5), chargé avec des plaques très rapides (Ilford "fast blue"). Après 2 h d'exposition aucune trace d'émission de luminescence n'était décelée sur les plaques photographiques. Ce contrôle nous permet d'affirmer que la teneur en composés aromatiques est inférieur à 10^{-8} M.

2.- LA MANIPULATION DES ECHANTILLONS

La préparation des solutions vitreuses et les cryostats en quartz employés ont été décrits en détail par ailleurs⁽²⁾⁽³⁾. Nous allons donc passer directement au problème du traitement thermique des échantillons et de la stabilisation de la température pendant l'excitation des spectres électroniques.

Nous avons mis au point un "système pour la régulation en température d'un échantillon"⁽⁴⁾ décrit ci-après.

2.1.- LE PRINCIPE DU "SYSTEME"

Pour avoir une bonne stabilité thermique, il faut que l'échantillon soit baigné par un fluide en circulation à température constante ; de cette façon les échanges thermiques sont facilités et, en conséquence, les fluctuations de température dans l'échantillon sont rapidement réduites. Le principe est donc très simple : il suffit de construire une "cheminée" et d'y faire circuler le fluide ; il faut ensuite des mécanismes pour produire et forcer la circulation du fluide d'une part, et pour stabiliser sa température d'autre part.

Tout de même, il faut que certaines conditions soient préalablement remplies :

a) Le fluide doit être inert, non seulement du point de vue chimique, mais aussi du point de vue optique, car il s'agit de l'observation optique des échantillons.

b) Le fluide doit rentrer dans le système à la température inférieure (T_0) du domaine considéré ($T_0 \leftrightarrow T_{\max}$), et T_0 doit être rigoureusement constante. Disons tout de suite que cette condition est remplie par un gaz à la température d'ébullition du liquide, à pression constante.

c) Le gaz doit circuler dans la cheminée à débit constant.

d) Comme le système doit travailler à n'importe quelle température du domaine considéré, et aussi réaliser des cycles thermiques complexes, il faut pouvoir varier facilement la température du gaz, et, à un moment donné, la maintenir stable autour d'une valeur T_x , comprise dans le domaine $T_0 - T_m$, avec des variations inférieures à $0,1^\circ\text{C}$.

e) Finalement la "cheminée" doit être accessible optiquement et réellement thermostable.

2.2.- LA REALISATION DU "SYSTEME"

De toutes ces conditions la principale est celle de chauffer le gaz jusqu'à la température de travail T_x , et de la maintenir ensuite constante. Les systèmes classiques comportent des moyens de chauffage du fluide placés en amont de l'échantillon et commandés par des organes d'asservissement. Ces organes sont généralement des types "tout ou rien", ou "proportionnels", et présentent un certain nombre de désavantages : les premiers ont un temps de

réponse relativement long et des oscillations de température trop brutales, la précision, en outre, n'étant pas très remarquable ; les seconds sont d'une grande complexité de réalisation, coûtent très chers... et les pannes sont fréquentes.

Pour passer de la température T_0 à T_x il faut fournir au fluide une certaine puissance thermique P_x . Si les trois paramètres T_0 , le débit du gaz et P_x sont constants, T_x le sera également. Cependant ces conditions sont difficilement réalisables. Notre système a pour objet de maintenir T_x constante (dans les limites préalablement établies), même quand ces paramètres en question sont susceptibles de subir certaines variations (des faibles changements dans la tension du réseau, des variations de la température ambiante qui modifie les échanges thermiques, etc.).

Conformément à notre système, au lieu de fournir au fluide la puissance P_x nécessaire pour atteindre la température T_x , on prévoit des moyens capables de fournir des puissances P_1 et P_2 respectivement supérieure et inférieure à P_x . Les dits moyens sont commandés alternativement par une ou plusieurs "sondes" thermométriques capables de détecter des variations de température, autour de la valeur T_x , inférieures à la variation de température du fluide consécutive à la variation ΔP de la puissance. Dans ces conditions la température du fluide oscille de façon permanente et symétrique autour de la valeur T_x . En raison de l'inertie thermique de nos échantillons, la température de ceux-ci reste pratiquement constante et égale à T_x .

Le diagramme de la figure 1 montre la variation en fonction du temps, de la température du fluide au voisinage de l'échantillon (courbe du haut) et corrélativement (courbe du bas) les phases de commutation des puissances P_1 et P_2 ; la quantité ΔT correspondant à la sensibilité du détecteur. Ces courbes représentent le cas idéal, où le système n'est l'objet d'aucune perturbation extérieure. Les temps t_1 et t_2 pendant lesquels les puissances P_1 et P_2 sont fournies au fluide sont alors égaux.

Sur la figure 2 on voit les courbes correspondantes à une perturbation extérieure telle qu'une élévation de la température ambiante. L'oscillation de la température est encore sensiblement symétrique autour de T_x , mais les temps pendant lesquels les deux puissances sont appliquées sont différents entre eux : le temps t_1 est plus court pour compenser l'apport δP , venant de l'extérieur.

Une telle régulation qui s'apparente aux systèmes par "tout ou rien" ressemble aussi aux systèmes "proportionnels", car ce n'est pas "toute" la

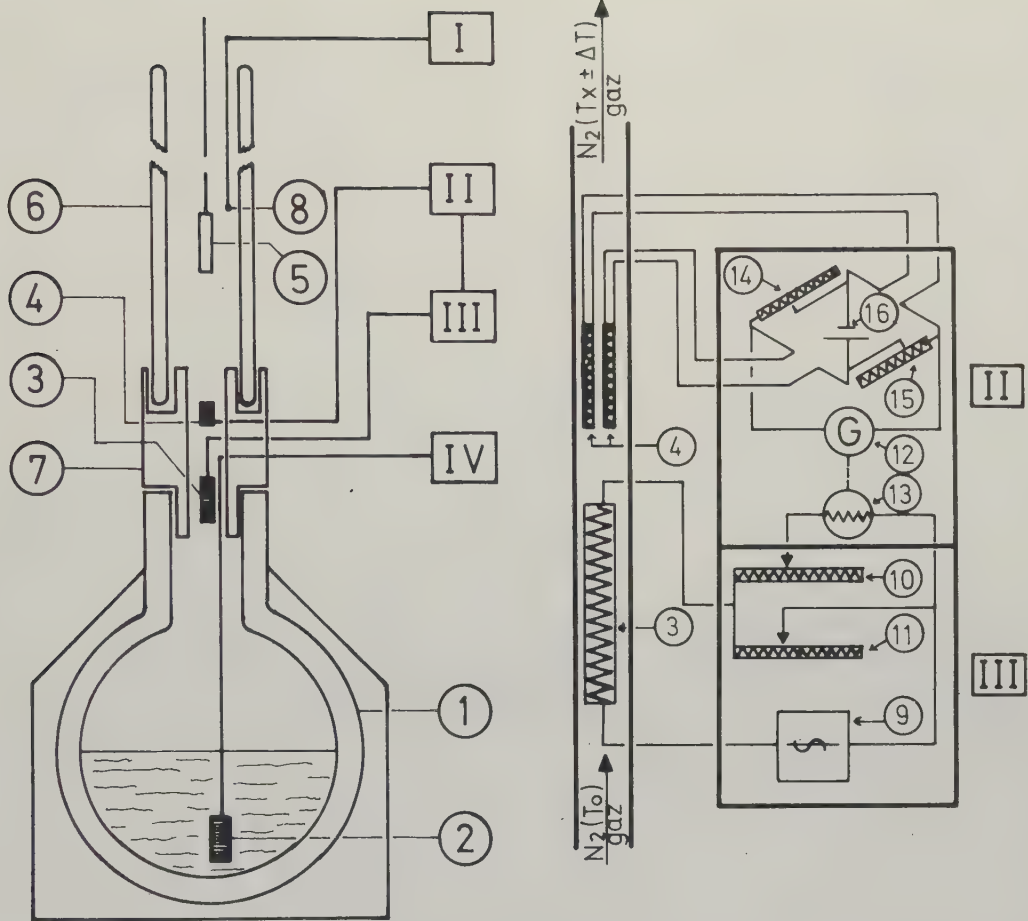


Fig. 3 4
1 2

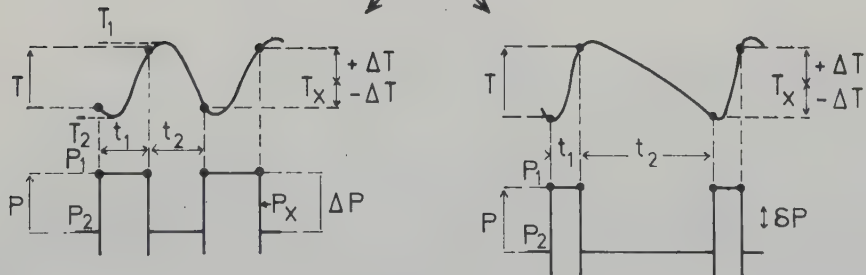


Fig. 1 Fonctionnement du système en absence de perturbation.

Fig. 2 Fonctionnement du système sous l'action d'une perturbation.

Fig. 3 Schéma de l'appareil.

Fig. 4 Détail des "blocs" de régulation.

puissance qui est coupée périodiquement, mais une faible partie de celle-ci, ΔP . De ces derniers systèmes il présente aussi des avantages en ce qui concerne le temps de réponse faible à une perturbation extérieure, et la précision.

2.3.- LE SCHEMA DE L'APPAREIL

Sur la figure 3 on voit le schéma d'ensemble de notre dispositif, qui comporte les parties suivantes :

2.3.1.- *La production du fluide.* Nous travaillons dans un domaine de températures compris entre 77°K et 300°K. Le fluide réfrigérateur est l'azote, gaz produit par ébullition de l'azote liquide contenu dans un récipient normalisé (1), à l'aide d'une résistance chauffante (2) alimentée par une source de courant contenue dans le block (IV).

2.3.2.- *La "cheminée" de circulation.* Elle est composée d'une première partie qui contient le mécanisme de réchauffement du fluide (résistance chauffante (3), alimentée par le block (III)) et son asservissement (sondes thermométriques (4) qui commandent le block (II)) ; une seconde partie, optique, contenant l'échantillon (5) est formée d'un tube en quartz à double paroi sous vide (6). Ces deux parties sont raccordées par un tube en acier "inox" à double paroi sous vide (7).

2.3.3.- *Le contrôle de la température.* Il se fait indépendamment du système d'asservissement, à l'aide d'un thermocouple (8), branché sur un potentiomètre enregistreur (block (I)), ce qui nous permet de conserver l'"histoire thermique" de l'échantillon.

2.3.4.- *L'échauffement du fluide et la stabilisation de la température.* C'est sans doute la partie la plus originale de notre invention⁽⁴⁾. Conformément au principe de fonctionnement (sect.2-2), on a prévu en amont de l'échantillon un moyen de chauffage constitué (voir fig.4) par la résistance chauffante (3) dont l'une des extrémités est reliée à l'une des bornes d'un autotransformateur (9). L'autre extrémité est reliée à un circuit en dérivation comportant deux potentiomètres (10) et (11), permettant de fournir à la résistance (3) deux puissances P_1 et P_2 correspondantes à la mise en circuit respectivement de l'ensemble des potentiomètres ou du potentiomètre (11) seulement.

Ce dernier se trouve en circuit de façon permanente tandis que la mise en circuit du potentiomètre (10) est commandée par un relais galvanométrique (12) dont le "spot" lumineux, par son déplacement, peut exciter une cellule photo-résistante (13), en série avec le potentiomètre en question. La détection est constituée par deux "sondes" thermométriques (4) identiques (résistances de platine) placées en aval de la résistance (3). Les sondes sont reliées à un montage en Pont de Wheatstone comportant deux résistances aussi identiques et ajustables (14) et (15), et une batterie d'accumulateurs (16) ; l'autre diagonale du Pont est reliée aux bornes du galvanomètre. Les deux résistances (14) et (15) permettent d'afficher la valeur T_x à laquelle doit être porté l'échantillon. L'utilisation des deux sondes montées en opposition permet d'accroître la sensibilité du Pont.

2.4.- L'APPAREIL ET SON FONCTIONNEMENT

2.4.1.- *Le fonctionnement de l'appareil.* On supposera tout d'abord que l'interrupteur (13) est ouvert, c'est-à-dire que seul le potentiomètre (11) est en circuit, la résistance (3) fournissant la puissance minimale P_2 . La température du fluide décroît de façon continue jusqu'à ce que le déséquilibre du Pont provoque une déviation du galvanomètre, dont le "spot" vient frapper la cellule photorésistante (13) ; la résistance de celle-ci, sous l'action de l'éclairage, tombe brusquement et le potentiomètre (10) est mis en circuit, la résistance (3) fournissant alors la puissance maximale P_1 . La température s'élève ensuite jusqu'à ce que le déséquilibre du Pont, s'effectuant dans le sens inverse du précédent, désexcite l'interrupteur (13). Le cycle recommence ensuite de la même façon. Le régime de fonctionnement est très proche de celui illustré par les figures 1 et 2.

2.4.2.- *Le prototype.* La machine que nous avons construit pour notre étude des spectres électroniques du benzène en milieu cristallin est montré dans la figure 5 ; dans les figures 6 et 7 on peut voir les détails du montage.

Les performances de cet appareil étaient les suivantes : en affichant un rapport convenable des résistances (10) et (11) on est arrivé à une valeur de ΔT (voir fig.1) de l'ordre de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Normalement nous avons travaillé à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ dans la veine du gaz, et étant donné l'inertie thermique de nos échantillons, leur température était stabilisée à mieux que $0,01^\circ\text{C}$.

L'autonomie du système est pratiquement illimitée car le réservoir

Fig. 5

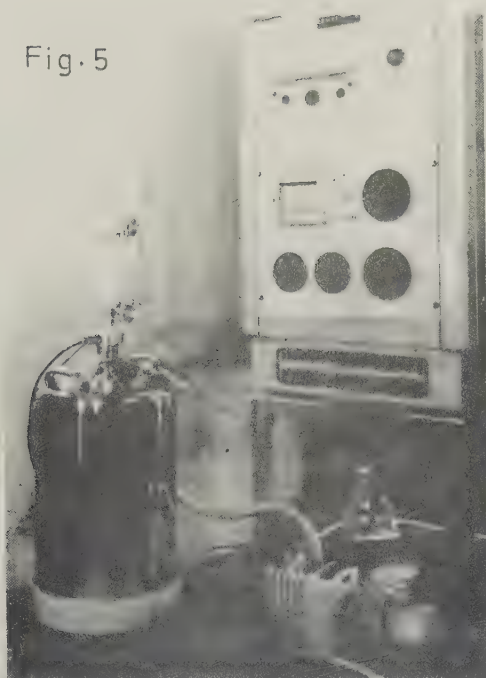
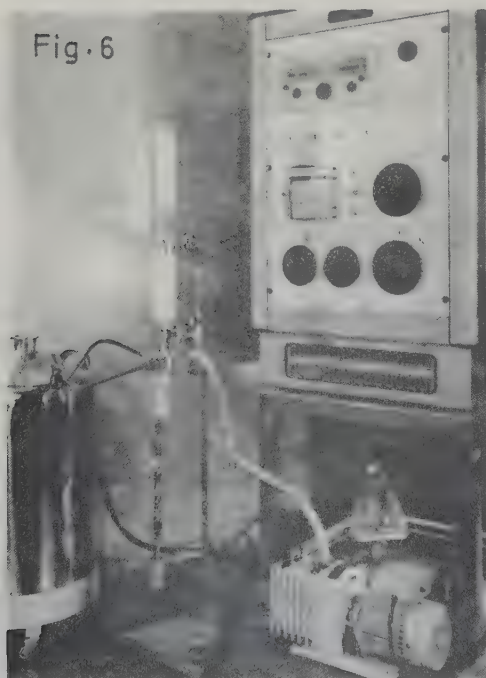


Fig. 6



LE PROTOTYPE

Fig. 5 Vue d'ensemble

Fig. 6 le Système de production
des gaz

Fig. 7 Détails de l'appareil

d'azote liquide est en communication avec l'atmosphère au moyen d'un siphon par où l'on peut remplir en cours de manipulation sans perturber la régulation.

La partie optique de la cheminée a été construite en suprasil (quartz synthétique non fluorescent) ainsi que les cellules porte-échantillons.

3.- L'EXCITATION DE SPECTRES

Les techniques d'obtention des spectres de luminescence et d'absorption à partir des solutions vitreuses transparentes ont été déjà décrites par ailleurs⁽²⁾⁽³⁾. Avec des échantillons polycristallins opaques nous avons procédé de la façon suivante :

3.1.- SPECTRES DE LUMINESCENCE

Le schéma de montage est illustré par la figure 8 ; pour ce type de montage la cheminée optique (C) peut être cylindrique ainsi que les cellules qui contiennent l'échantillon (E). La source d'excitation (S) est placée à l'extrémité d'un tube guide de lumière à parois réfléchissantes (G) ; derrière la source se trouve un réflecteur en aluminium (R). La lumière est concentrée sur l'échantillon à l'aide d'une lentille en quartz (L) de 25 cm de focal. On intercale des filtres (F) pour arrêter les raies d'émission non désirables de la lampe d'excitation (dans la mesure du possible évidemment). On illumine la surface de l'échantillon "vue" par l'angle solide déterminé par l'ouverture du spectrographe. Il est évident que plus l'angle α est petit, plus grande sera la brillance de la surface de l'échantillon qui "regarde" la fente du spectrographe. Cet angle est limité par l'encombrement des machines.

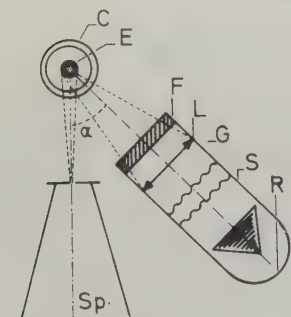


Fig.8- Schéma du montage en luminescence

3.2.- SPECTRES DE REFLEXION

Nos échantillons étant opaques il est très difficile d'obtenir des spectres d'absorption par transparence ; ainsi donc nous avons mis au point une méthode par réflexion-diffusion, dont le montage est schématisé en figure 9. La méthode consiste à envoyer un fond continu de lumière, émis par la source (S) et focalisé à l'aide des lentilles (L_1) et (L_2) sur l'échantillon (E) sous

un angle β suffisamment ouvert pour éviter que la lumière réfléchiée directement par les surfaces de quartz rentre directement dans le spectrographe.

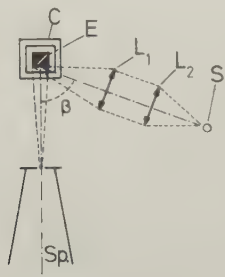


Fig.9- Schéma du montage en réflexion-diffusion

Si l'on compare le spectre de réflexion-diffusion du benzène dans le cyclohexane à 77°K avec le spectre d'absorption véritable, par transmission(*) à 4,5°K on constate que, à part la plus grande finesse des bandes et la structure des phonons localisés résolue à plus basse température (voir Chap.II et VI), les deux structures sont identiques ; nous pouvons donc considérer nos spectres comme des véritables spectres d'absorption.

4.- LES MACHINES OPTIQUES

4.1.- SOURCES D'EXCITATION ET FILTRES

Nous excitions la luminescence avec la raie de résonance du Hg de λ 2537 Å, produite par une lampe Hg-Ar, basse pression déjà décrite⁽³⁾.

Le fond continu nécessaire à l'obtention des spectres de réflexion-diffusion est fourni par une lampe à vapeur de deutérium OSRAM 100S.

Les filtres utilisés :

a) Filtre Corning, type 7919 pour couper la raie du Hg de λ 1840 Å, qui provoque des réactions photolytiques dans le benzène.

b) Filtre de Cl_2 à 1 atm., sur 4 cm d'épaisseur, pour éliminer les raies d'émission de la lampe Hg-Ar entre 2680 et 3200 Å.

c) Filtre Corning type 7-54 qui présente une bande d'absorption entre 3300 et 5500 Å.

(*) Mme J.Kahanne et col. de l'Université de Grenoble sont arrivés à obtenir l'absorption par transparence d'une solution polycristalline de benzène dans le cyclohexane à 4,5°K. C'est d'ailleurs leur spectre qui est montré dans la seconde partie de ce mémoire et qui a servi pour la comparaison avec notre spectre de réflexion-diffusion. D'autre part, nous tenons à préciser que nos spectres à 20°K ont été obtenus dans leur laboratoire avec leur équipement à hydrogène liquide. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de notre gratitude pour leur collaboration et extrême gentillesse.

4.2.- SPECTROGRAPHES ET PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES

Les spectrographes :

Hilger type E-517, ouvert à $f/4$ (à prisme)

Huet type UV-24, ouvert à $f/4,5$ (à prisme)

Hilger type E-498, ouvert à $f/12$ (à prisme) ; dispersion inverse $13 \text{ \AA/mm}$ vers $2700 \text{ \AA}$; $20 \text{ \AA/mm}$ vers $3300 \text{ \AA}$.

Reosc type HB, ouvert à $f/5$ (à réseau) ; dispersion inverse $4,4 \text{ \AA/mm}$.

Les plaques et films sensibles :

Avec les spectrographes à prisme on a employé surtout des plaques Ilford, types "RPE" et "ZA", pour la région du proche ultraviolet, et "Astra III" pour le visible ; avec le Reosc, des films Kodak SA-1 ont été utilisés.

5.- LES MESURES DE LONGUEUR D'ONDE ET D'INTENSITE DES BANDES

5.1.- MESURES DE λ

Les bandes ont été pointées à l'aide d'un comparateur manuel (construit au Laboratoire CNRS de Bellevue et décrit par ailleurs⁽⁵⁾) ; nous avons aussi employé un comparateur automatique construit par M.Horani, de notre laboratoire⁽⁶⁾.

Les données ont été perforées sur carte et analysées :

a) Celles provenant des spectrographes à prisme, à l'aide d'une formule d'interpolation du type Hartman, par un ordinateur IBM-1620, au moyen d'un programme mis au point par Berthier-Grajcar et modifié par nous-mêmes pour l'adapter à l'Univac-1108.

b) Celles provenant du spectrographe à réseau, par un programme de calcul pour l'ordinateur Univac-1107, décrit par H.Horani⁽⁶⁾.

Les spectres étalons étaient celui du Fe (arc) et celui du Hg (lampe à décharges basse pression).

La précision de nos mesures de longueur d'onde dépend du spectrographe utilisé et du type de spectre mesuré. Dans le cas du spectre de fluorescence du benzène en solution dans le cyclohexane (largeur des bandes $< 2 \text{ cm}^{-1}$) avec le spectrographe Reosc, nous avons une précision dans le pointage de bandes meilleure que 1 cm^{-1} . Pour le même spectre, pris avec le spectrographe Hilger E-498, la précision est de $\pm (3-10) \text{ cm}^{-1}$, dépendant de la région spectrale.

5.2.- MESURES D'INTENSITE

Les intensités relatives des bandes de chaque spectre électronique ont été établies en comparant les hauteurs des pics des enregistrements d'un microdensitomètre Joyce, à double faisceau, Mark III CS^(*). Les enregistrements densitométriques des spectres de luminescence présentés dans les planches II à XII (voir seconde partie de ce travail) ont été mis directement sur papier calque par un microdensitomètre CDC, le traceur ayant été modifié astucieusement par J.Lefèvre (de notre laboratoire).

(*) L'appareil appartient au Laboratoire de Physique de l'Etat Solide. Nous remercions vivement M.Dixmier pour l'aide aimable qu'il nous a prêtée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N.J.POTTS, J.Chem.Phys., 20, 809 (1950)
 - (2) R.LOPEZ-DELGADO, Thèse 3^{ème} Cycle ; Université de Paris, (1961)
 - (3) E.MIGIRDICYAN, Thèses ; Université de Paris, (1964)
 - (4) R.LOPEZ-DELGADO, A.LOPEZ-CAMPILLO, Brevet d'Invention France, délivré
le 25.3.68, sous le n° 1.523.169
 - (5) L.GRAJCAR-WATMANN, Thèses ; Université de Paris, (1967)
 - (6) M.HORANI, Thèses ; Université de Paris, (1967)
-

C H A P I T R E I I

EFFET DE LA MATRICE SUR LES SPECTRES ELECTRONIQUES DU SOLUTE

Il est évident que la seule méthode pour déterminer l'effet d'une matrice sur les spectres électroniques d'un soluté est la comparaison systématique des spectres obtenus en phase gazeuse (où, à faible pression, la molécule est supposée isolée) et ceux obtenus en solution solide (ou liquide).

1.- LES SPECTRES ELECTRONIQUES DU SOLUTE DANS LES DIFFERENTS ETATS D'AGREGATION

Nous allons voir ici seulement les aspects phénoménologiques du problème ; quelques uns des aspects théoriques seront développés dans la seconde partie de ce mémoire. Il faut préciser que dans ce travail nous nous intéressons principalement aux transitions entre l'état fondamental et l'état excité le plus bas de chaque système de multiplicité, autrement dit : pour le système des états singulets on s'intéresse à la transition S_1-S_0 (appelée fluorescence en émission) ; pour le système des états triplets, à la transition T_1-S_0 (appelée phosphorescence, en émission)^(*).

La transition S_1-S_0 du benzène est observée en phase gazeuse dans la région de 2600 Å.

La transition T_1-S_0 , qui se place dans la région de 3400 Å (d'après l'émission de la phosphorescence en solution rigide à basse température) n'a jamais été observée en phase gazeuse pour le benzène pur. Il est important de retenir ce fait pour la discussion qui aura lieu dans la seconde partie, à propos de la conformation du premier état triplet de cette molécule.

(*) Pour une discussion détaillée des mécanismes de peuplement et de désactivation de ces états, voir réf. (5) du chapitre I.

1.1.- LES SPECTRES EN PHASE GAZEUSE (MOLECULE ISOLEE)

Ces spectres sont très complexes et en général observés à faible dispersion, comportant une foule de bandes relativement fines (largeur de quelques cm^{-1} à quelques dizaines) et très souvent dégradées vers le rouge. Les théories (que l'on discutera dans la seconde partie) prévoient en effet des transitions entre des niveaux de vibration de l'état électronique de départ vers des niveaux de vibration de l'état électronique d'arrivée. Les probabilités de transition entre ces états "vibroniques" et donc les intensités relatives des bandes observées, sont régies par des règles de sélection concernant la symétrie de ces états, par le principe de Franck-Condon et dépendent du peuplement des niveaux de vibration de départ qui est déterminé par la loi de Boltzman dans le cas d'un équilibre thermique. Les bandes dont le niveau de départ est autre que $v = 0$ sont appelées "bandes chaudes" ; il est évident que la structure du spectre est d'autant plus complexe que la température du gaz est plus élevée. D'autre part, ces mêmes bandes observées dans des spectrographes à grande dispersion montrent une structure fine sousjacente ; en effet chaque niveau de vibration des deux états électroniques impliqués dans la transition est composé de sous-niveaux de rotation, et des transitions entre des niveaux de "rotation-vibration" des états électroniques de départ et d'arrivée peuvent avoir lieu, transitions aussi restreintes par des règles de sélection. Ceci constitue la "structure de rotation".

Par effet de la pression sur la vapeur pure de benzène⁽¹⁾ les bandes d'absorption s'élargissent considérablement^(*), mais les déplacements des maximas n'ont pas été observés. L'addition des gaz étrangers comprimés (azote et gaz rares)⁽²⁾ provoque en général un déplacement vers le rouge de l'ensemble du spectre d'absorption (vers $2600 \text{ \AA}$), qui est fonction linéaire de la densité du gaz. Ce déplacement est cependant assez faible, ne dépassant pas 70 cm^{-1} à la pression de 1500 Kg/cm^2 pour le cas de l'azote. En même temps l'élargissement des bandes observé est relativement peu important par rapport à ce que l'on observe dans les matrices vitreuses. Ces variations dans les spectres traduisent les interactions intermoléculaires. Pour expliquer ces effets, de nombreuses théories ont été développées (pour une discussion détaillée de ce problème, voir réf.2).

(*) A des pressions relativement élevées, la structure de rotation disparaît : effet connu sous le nom d'élargissement par "choc".

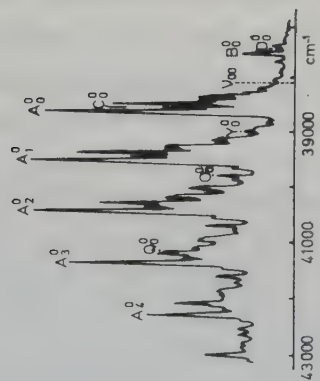


Fig. 1

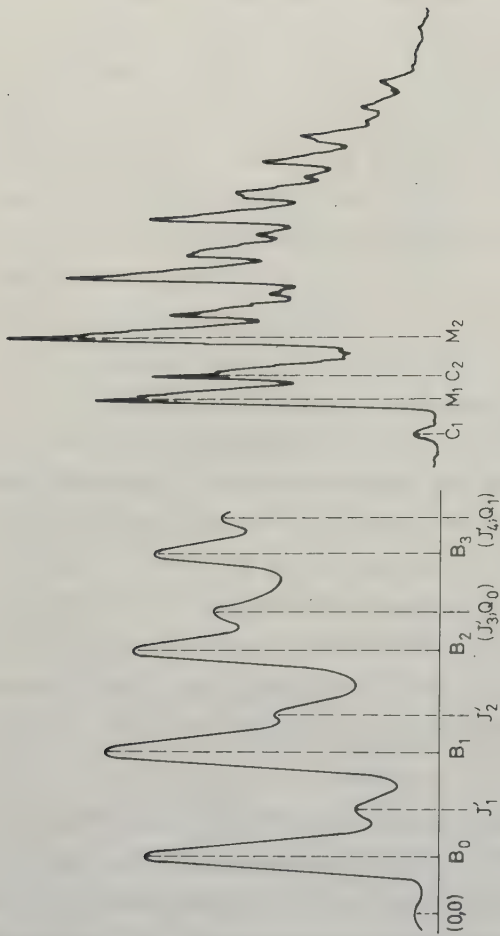


Fig. 6

Fig. 5

Fig. 1 - Spectre d'absorption du C_6H_6 (gaz à faible pression) dans la région de 2600 Å. (D'après Callomon et al.)

Fig. 5 - Emission de la fluorescence du C_6H_6 , région de 2600 Å, cristal pur à 77°K (nos résultats).

Fig. 6 - Fluorescence du C_6H_6 dans l'E.P.A. à 77°K (nos résultats).



Fig. 2 - Effet de la pression sur le spectre de la Fig. 1.

- (I) Vapeur pure (C_6H_6)
- (II) Vapeur + 900 kg/cm² N_2
(D'après Oksengorn)

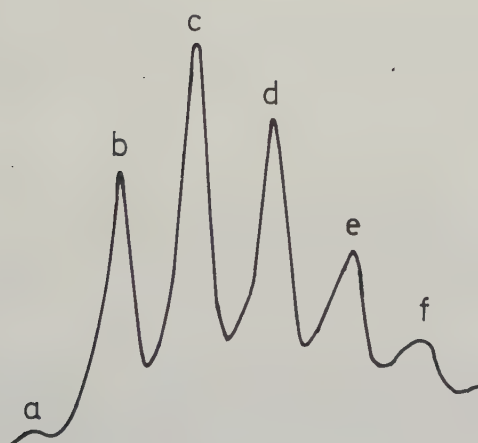


Fig. 3 - Spectre d'absorption du Bz, région 2600 Å, en solution dans le cyclohexane. (D'après Bayliss).

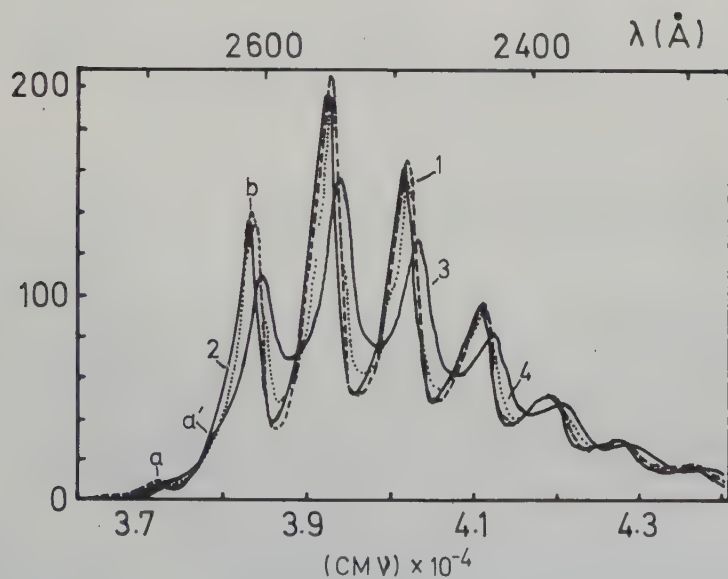


Fig. 4 - Absorption du Bz, région 2600 Å, dans plusieurs solvants. (D'après Bayliss).

1.2.- SPECTRES EN PHASE LIQUIDE ET EN SOLUTION LIQUIDE (EFFET DE SOLVANT)

Les spectres dans le liquide pur ressemblent à ceux dans le gaz à haute pression. En solution les molécules du soluté sont "associées" (ou "solvatées") en quelque sorte aux molécules du solvant ; l'effet de solvant sur les spectres est directement relié à l'interaction solvant-soluté^(*) qui se traduit en général par :

1.2.1.- *Le déplacement des maxima des bandes dû à la polarisation momentanée induite dans les molécules du soluté par le moment dipolaire créé dans le soluté lors de la transition (ceci n'est qu'un des facteurs ; cf. par exemple réf.3a). Ce déplacement est généralement vers le rouge, et il est fonction de l'index de réfraction du solvant, des dimensions, de la molécule du soluté et de l'intensité de la transition considérée.*

1.2.2.- *L'élargissement des bandes, qui peut conduire à l'effacement complet de la structure de vibration, parce que dans les liquides, à cause du désordre l'environnement est légèrement différent d'une molécule à l'autre.*

1.2.3.- *La modification des intensités d'absorption qui augmentent en général en solution par rapport à la phase gazeuse ; les résultats expérimentaux ne sont pas très abondants car il est très difficile de mesurer quantitativement la vraie intensité d'une transition aussi bien en phase gazeuse qu'en solution liquide. Une étude systématique de ces problèmes a été faite par Bayliss et McRae^{(3b)(4)(5)}.*

1.2.4.- *L'apparition de nouvelles bandes correspondant à des transitions vibroniques qui sont interdites en phase gazeuse (pour la molécule*

(*) Les déplacements dans les spectres électroniques d'une molécule soluté dépendent de la différence entre l'énergie d'interaction solvant-soluté à l'état excité et solvant-soluté à l'état fondamental. Ces déplacements peuvent être calculés si on établit le Hamiltonien du système total : molécule du soluté plus le plus grand nombre des molécules voisines du solvant (pour une intéressante discussion sur l'origine des forces inter-moléculaires, voir Hirschfelder et al(3a)).

libre). La transition ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ du benzène observée vers 2600 Å est interdite en phase gazeuse et la bande $[0,0]$ (transition purement électronique) n'apparaît pas dans le gaz (fig.1) ni dans la plupart des solvants (comme c'est le cas de la fig.3) ; la bande b (fig.3 et 4) correspond à la transition $[1,0]$ qui implique l'intervention d'une vibration $e_{2g}^{(6)}$ de l'état électronique excité ; cette bande correspond à la transition vibronique A_0^0 (fig.1). La bande a c'est la transition $[0,1]$, où la même vibration e_{2g} correspondante à l'état fondamental est excitée. Les bandes c, d, e, ..., correspondent à la progression, où une vibration a_{1g} totalement symétrique est ajoutée n fois à la vibration e_{2g} .

Dans certains solvants (fig.4) une nouvelle bande a' apparaît qui est attribuée⁽³⁾ à la transition $[0,0]$; Bayliss justifie son attribution de la façon suivante : quand on considère une molécule de soluté à l'intérieur de la cage du solvant, on doit s'attendre à ce que la symétrie de la molécule soluté soit modifiée, surtout quand le solvant produit une forte perturbation, comme c'est le cas pour le CCl_4 , le $CHCl_3$ ou l' H_2O . Nous verrons plus loin comment ces hypothèses sont confirmées par nos résultats obtenus en solution solide.

1.2.5.- La formation de complexes, principalement de transfert de charge, entre le soluté et le solvant peut aussi conduire à de sensibles modifications dans les spectres, ainsi qu'à l'apparition de nouvelles transitions. Cela sera revu plus en détail quand nous étudierons l'effet d' O_2 et de CCl_4 sur les spectres du benzène.

Dans des cas extrêmes, de véritables réactions chimiques peuvent avoir lieu : transfert d'H, transfert d'électron, solvolysé, etc.

1.3.- SPECTRES EN PHASE CRISTALLINE

Il n'est pas dans notre intention de rentrer dans l'étude, très complexe, des spectres des cristaux aromatiques, qui n'est pas d'ailleurs dans l'optique principale de notre travail, mais simplement de voir quelles sont les modifications que l'on observe, en passant de la phase vapeur au cristal, dans les spectres électroniques.

1.3.1.- Effet de température. Comme les spectres sont obtenus à très basse température⁽⁷⁾ la structure de rotation est absente ainsi que les bandes "chaudes".

1.3.2.- *Effet diélectrique.* Les bandes sont relativement fines et généralement elles sont déplacées vers le rouge à cause des forces intermoléculaires (c'est le même effet diélectrique que celui observé dans les solutions liquides ci-dessus mentionnées).

1.3.3.- *Effet excitonique.* Dans le cristal les molécules sont arrangées suivant un ordre défini, et près les unes des autres. Si l'on pouvait réduire les forces intermoléculaires à zéro, tout en conservant le même ordre, on obtiendrait le modèle de "gaz orienté" (nous verrons plus loin comment le système benzène-cyclohexane s'approche de ce modèle). Cependant les interactions intermoléculaires, quoique faibles, existent dans ces cristaux et des états excitoniques⁽⁸⁾⁽⁹⁾ ou états excités collectifs peuvent y apparaître, et qui ne sont pas la simple superposition des états de la molécule libre. Si les molécules qui forment la maille élémentaire du cristal ne sont pas translationnellement équivalentes, ces états excitoniques peuvent, par effet de résonance (effet Davidov⁽⁹⁾) se décomposer, modifiant ainsi la structure du spectre du cristal par rapport à celui du gaz.

1.3.4.- *Effet de polarisation.* L'anisotropie du cristal peut conduire à une anisotropie des moments de transition électroniques⁽¹⁰⁾ ; la structure du spectre va donc dépendre de l'axe cristallin d'observation.

1.3.5.- *Effet du champ cristallin.* La symétrie du site cristallin est en général inférieure à la symétrie moléculaire ; cet abaissement de symétrie à cause de l'interaction moléculaire peut provoquer l'apparition des nouvelles bandes, interdites en phase gazeuse ; c'est le même phénomène que celui dont on a parlé au paragraphe (1.2.4). En effet le spectre de fluorescence du cristal de benzène à basse température (fig.5) est composé de deux progressions principales : a) La progression M (moléculaire), équivalente à $A_0^0, A_1^0, \dots$, dans le gaz (fig.1), et à b, c, $\dots$, dans le liquide (fig.3), et qui correspond à la transition où intervient la vibration e_{2g} du benzène⁽⁶⁾ ; b) La progression C (cristal), qui n'a pas d'équivalent dans le gaz, correspond à la transition purement électronique $[0,0]$, où l'on ajoute n fois une vibration totalement symétrique. La bande C, de la figure 5 correspondrait donc à la bande a' de Baysliss⁽³⁾ (fig.4).

1.3.6.- *Effets "inconnus".* Les bandes principales dans le spectre du cristal sont souvent accompagnées des satellites de moindre intensité⁽¹¹⁾ ;

la séparation entre ces nouvelles bandes et les bandes principales ne sont pas toujours identiques pour les différents cristaux étudiés. Beaucoup d'auteurs prétendent qu'elles proviennent du couplage de l'excitation électronique avec les vibrations du réseau, mais l'évidence expérimentale manque.

1.4.- SPECTRES EN SOLUTION SOLIDE

Les mots "solution solide" cachent des réalités fort complexes ; premièrement les solutions solides peuvent être homogènes ou inhomogènes. Nous définirons une solution solide homogène comme celle où le soluté est dispersé moléculairement dans le sein de la matrice, tandis que la solution solide inhomogène est celle où il y a séparation des phases et formation d'aggrégats microcristallins de différente taille, juxtaposés. Dans cette section nous allons nous occuper du premier type de solutions en nous intéressant toujours à la structure des spectres électroniques du soluté. Au chapitre IV nous verrons comment la spectroscopie électronique peut nous donner des renseignements sur l'état de dispersion du soluté dans la matrice.

On peut faire une seconde distinction entre matrices vitreuses et matrices cristallines, bien que du point de vue nous intéressant ici (la structure des spectres) nous verrons par la suite que les spectres du benzène dans certaines matrices polycristallines ressemblent étroitement aux spectres obtenus en matrice vitreuse.

1.4.1.- *Les matrices vitreuses.* Depuis les travaux de Vavilov⁽¹²⁾ sur la luminescence des composés organiques dans des verres transparents d'acide borique fondu, et surtout après les études de Lewis et son école⁽¹³⁾ et Terenin⁽¹⁴⁾ sur les états triplets des molécules aromatiques, l'emploi de matrices vitreuses rigides transparentes est devenu une technique de routine dans l'observation des spectres électroniques dans les domaines du visible et du proche U.V. La composition de ces matrices est extrêmement variée, mais excepté l'acide borique fondu et les "plastiques", il s'agit presque toujours des hydrocarbures paraffiniques ou des alcools alyphatiques et d'éthers, ou des mélanges variés des uns et des autres, refroidis à très basses températures (voir chapitre I de ce mémoire).

Dans ces conditions expérimentales on observe en général une nouvelle transition électronique, en émission (il s'agit de la phosphorescence⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾); quoique des transitions de ce type là ont été rapportées dans la littérature⁽¹⁵⁾

dans le cas de cristaux purs à 4,3°K, mais jamais pour le benzène.

La structure des spectres des transitions S_1-S_0 ressemble à celle trouvée dans les solutions liquides ; cependant, les bandes sont plus fines (de l'ordre de 100 cm^{-1}) ; de nouvelles bandes, qui n'existent pas dans les spectres en phases gazeuses, peuvent apparaître, comme dans le cas du cristal.

Nous avons fait, pour la première fois, une étude systématique de la luminescence (fluorescence et phosphorescence) du C_6H_6 et C_6D_6 dans toute une série de matrices vitreuses à 77°K⁽¹⁶⁾. Nous avons constaté que la structure des spectres était toujours identique, au déplacement diélectrique près, dans toutes les matrices employées. Le spectre de fluorescence, vers 2600 Å était composé de deux progressions principales : a) Une, de loin la plus intense, qui débutait vers 600 cm^{-1} , vers le rouge, de la première bande observée (très faible) et attribuée à la transition purement électronique $[0,0]$; les bandes de la progression intense (bandes B, fig.6) sont séparées d'environ 1000 cm^{-1} ; b) Une autre progression, beaucoup plus faible, qui débute avec la bande $[0,0]$, et dont les membres sont aussi séparés d'environ 1000 cm^{-1} (bandes J')^(*).

La première progression a été attribuée à la transition vibronique⁽⁶⁾

$$[0,0] - 608(e_{2g}) - n \times 992(a_{1g})$$

Les bandes faibles, nous les avons attribuées à la progression

$$[0,0] - n \times 992(a_{1g})$$

Les bandes équivalentes en absorption avaient été observées préalablement par Ham⁽¹⁷⁾ et attribuées à une nouvelle transition électronique T_2-S_0 , car il avait mis en évidence un certain effet du CCl_4 sur l'intensité et la position de ces bandes. Le problème sera discuté en détail au chapitre III, lors de l'étude de l'effet du CCl_4 sur les spectres électroniques du C_6H_6 .

La progression J', qui ne s'observe pas dans le gaz, serait l'équivalent des bandes C du cristal (fig.5), quoique beaucoup moins intenses. Nous pouvons donc dire qu'elles apparaissent ici à cause de l'interaction avec la matrice.

(*) Plus loin on essaiera d'expliquer la distribution anormale d'intensité dans la progression J', au moment de la discussion sur les bandes de Ham (chapitre III). Superposée à la progression J', au 4ème membre (J'₃) nous décelons, à cause de l'intensité anormalement élevée, une troisième progression Q, aussi présente en phase gazeuse, et qui ne nous intéresse pas pour la suite de notre discussion.

1.4.2.- Les matrices cristallines - Spectres de quasi-raies.

Nous venons de voir que les spectres électroniques des molécules aromatiques en solution vitreuse montrent des bandes très larges, qui souvent cachent une structure sous-jacente (voir Chap.III), ce qui rend difficile ou empêche l'analyse détaillée des transitions vibroniques. Plusieurs auteurs sont partis à la recherche des matrices cristallines où les solutés s'y trouveraient dans des conditions telles qu'ils approcheraient du modèle du "gaz orienté"⁽¹⁸⁾ ("cristal parfait où les interactions intermoléculaires seraient nulles"). Les premiers résultats intéressants sont trouvés par Shpol'skiĭ et ses collaborateurs dans l'étude de la luminescence des hydrocarbures polycycliques en solution dans les paraffines linéaires à basse température⁽¹⁹⁾ : les spectres de luminescence observés sont composés de bandes tellement fines (de 1 à 5 cm⁻¹ de demi-largeur) que l'on est bien en droit de les appeler "quasi-raies". Les espacements entre bandes principales coïncident avec les fréquences de certains des modes normaux de vibration de la molécule soluté, ce qui prouve bien qu'il s'agit des transitions vibroniques du soluté. Très souvent à la place de chaque bande on trouve une multiplicité des bandes (parfois jusqu'à huit composantes) séparées entre elles de quelques nombres d'onde ; nous y reviendrons plus loin.

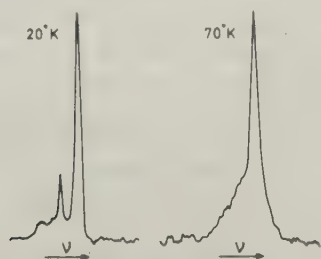
Ces mêmes matrices cristallines (n-paraffines) ont été ensuite très employées dans les études des molécules toujours polycycliques⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ (voir à ce sujet les articles-revues de Shpol'skiĭ lui-même⁽²²⁾).

Une autre voie de recherches a été ouverte par McClure⁽²³⁾ avec sa technique des "cristaux mixtes" : solutions diluées de deux composés aromatiques "isomorphiques" dans le sens strict (*) défini par Grimm⁽²⁴⁾ ; la matrice doit être évidemment transparente dans la région spectrale qui intéresse. Cependant le soluté ne peut jamais être inert par rapport à la matrice ; dans les transitions électroniques faibles, il y a toujours la possibilité qu'un site cristallin de basse symétrie (par rapport à la symétrie moléculaire du soluté) produise des intensités spectrales différentes de celles observées pour la molécule libre (gaz). Et c'est effectivement ce que l'on a observé^(23a).

(*) Selon Grimm⁽²⁴⁾, la possibilité de former des cristaux mixtes vient déterminée par les trois conditions suivantes :

- a) Le type de structure chimique doit être identique
- b) Le type de structure cristalline doit être identique
- c) Les distances atomiques (ou ioniques) dans les cristaux doivent être similaires ; le degré d'approximation dépend de la température et du type de liaison.

Les spectres de "quasi-raies" du benzène en solutions diluées dans le cyclohexane à basse température fut découvert indépendamment et simultanément dans plusieurs laboratoires^{(25)(26)(27)(*)}. Quand les échantillons sont soumis à un traitement thermique convenable (voir Chap.V) on obtient des bandes d'une



demi-largeur de l'ordre de 1 cm^{-1} à 77°K ; à 20°K elle est inférieure à $0,4 \text{ cm}^{-1}$! (voir fig.7).

Comme dans les cas des solutions dans les paraffines linéaires, on observe ici des phénomènes d'éclatement des bandes en plusieurs composantes, dépendant du traitement thermique des échantillons (nous rentrerons dans ces détails au chapitre V).

Fig.7- Spectre de fluorescence du C_6H_6 en solution dans le C_6H_{12} ; a) 77°K , b) 20°K . Par la suite, les spectres électroniques du benzène ont été étudiés dans des matrices cristallines des gaz rares⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾ et dans des cristaux mixtes de $\text{C}_6\text{D}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ ⁽³⁰⁾. La largeur des bandes est nettement supérieure à celle observée dans la matrice de C_6H_{12} .

Ces spectres, quelque soit la matrice cristalline employée, peuvent être analysés en termes de fréquences des vibrations propres du benzène ; l'analyse sera discutée dans la seconde partie et l'effet de la matrice sur la valeur de ces fréquences sera étudié en détail au chapitre VI. Les faits à retenir maintenant pour la discussion dans le présent chapitre sont :

- a) La finesse des bandes
- b) L'éclatement des bandes en plusieurs composantes
- c) L'apparition de nouvelles bandes, non observables pour la molécule libre (gaz).

Il ne faut cependant pas penser que l'apparition des bandes fines est un phénomène généralement observé dans les "solutions"(**) cristallines ;

(*) Shpol'skiï ne l'a pas découvert le premier, obnubilé comme il était par sa croyance que les "quasi-raies" étaient un phénomène caractéristique des solutions dans les paraffines linéaires !

(**) Nous mettons le mot solution entre guillemets, parce que, comme l'on verra au chapitre V, quand on mélange à l'état liquide deux composés tels que le benzène et le n-hexane, et, que l'on refroidit ensuite la solution à 77°K (même après divers traitements thermiques) il n'est toujours pas évident que l'on va avoir une dispersion moléculaire du soluté dans le solvant (même pour des "solutions" de concentration relativement très faibles).

c'est le contraire qui est plutôt vrai. Même des systèmes qui réunissent les trois conditions de Grimm⁽²⁴⁾, comme les cristaux mixtes de Tolane-Stylbène étudiés dans notre laboratoire⁽³¹⁾ montrent des spectres de luminescence composés des bandes très larges à la température de l'azote liquide et même à celle de l'hydrogène liquide. Par contre des systèmes aussi hétérogènes que les

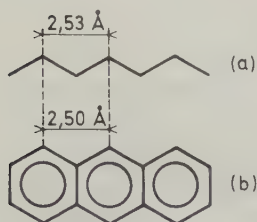


Fig.8b- Formes et dimensions d'un des systèmes étudiés par Shpolskii.

A) Paraffine-solvant : n-heptane

B) Hydrocarbure-soluté : anthracène

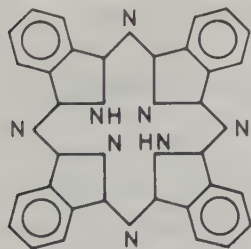


Fig.8a- Structure de la molécule de phtalocyanine

phtalocyanine (fig.8a) en solution solide dans certains hydrocarbures paraffiniques linéaires⁽³²⁾ présentent des spectres de quasi-raies. Ces deux exemples montrent bien qu'il n'est pas suffisant, et très souvent même pas nécessaire, d'avoir des cristaux mixtes véritables pour que les spectres du soluté montrent le phénomène en question.

Cependant Shpolskii avait observé, dans l'étude des spectres des hydrocarbures aromatiques polycycliques en solution dans les paraffines linéaires (voir réfs ci-dessus), certaines relations entre la longueur de la chaîne de la paraffine-solvant, selon le grand axe et la longueur de l'hydrocarbure-soluté (voir fig.8) : on constate que le spectre de quasi-raies apparaît quand les dimensions selon le grand axe coïncident le mieux^(*). C'est-à-dire, que malgré les différences considérables de structures moléculaire et cristalline et de propriétés chimiques qui existent entre la matrice et le soluté, on peut trouver des correspondances notoires, non seulement en ce qui concerne la longueur, mais aussi dans la structure en zig-zag.

Shpolskiipense que cette analogie formelle doit jouer un rôle essentiel dans la formation de solutions solides substitutionnelles car elle va dans le sens d'un des principes fondamentaux de la physique des cristaux moléculaires : "l'empilement maximum"⁽³³⁾.

1.5.- LES COMPOSES D'INCLUSION

Il y a déjà plus d'un siècle que Wöhler⁽³⁴⁾ avait observé la formation d'un "composé" entre l'o-hydroquinone et l'anhydride sulfureux qui ne présen-

(*) Il peut s'agir aussi d'un "axe non moléculaire" de la bonne dimension, comme il semble être le cas pour le système durène-n-hexane^(32').

taient pas les caractéristiques des composés chimiques en général^(*). Ce fait fut confirmé plus tard, et l'on vit que beaucoup des composés autres que le SO_2 (CO_2 , O_2 , HCl , H_2S , etc), étaient capables de donner avec l'o-hydroquinone les caractéristiques cristaux hexagonaux^(**). De la même façon on prépara des solides cristallisés avec des mélanges de cyclodextrines et de benzène⁽³⁵⁾. L'explication à cet étrange phénomène apparut seulement après la découverte par Bengen⁽³⁶⁾ de la formation de composés cristallins d'addition de l'urée avec des molécules aliphatiques linéaires, et surtout, après les travaux de Powell⁽³⁷⁾ sur les clathrates. Après la contribution de Cramer⁽³⁸⁾ on connaît maintenant les caractéristiques fondamentales de ce type de composés^(***) ; comme le dit très bien Cramer⁽³⁹⁾, dans les composés d'inclusion la "liaison est spatiale" ; selon cet auteur la façon la plus rationnelle de les classer doit être basée sur la forme de l'espace d'inclusion : ces espaces peuvent être à trois (cages), deux ("couches" ou "strates") ou une dimension ("canaux"). On peut donc dire que les espaces vides de la matrice sont occupés par le soluté "inclus", la structure finale étant la plus compacte ; le composant qui agit comme soluté se trouve toujours comme emprisonné à l'intérieur de la matrice, le mot "matrice" étant ici employé dans le sens propre du terme : le système se maintient comme l'objet et son moule !

Il existe deux sortes de matrices :

a) Celles où les espaces vides d'inclusion préexistent dans le réseau cristallin (c'est le cas des cyclodextrines).

b) Celles qui "fabriquent" l'espace d'inclusion seulement en présence du soluté adéquat, en cristallisant autour de lui (c'est le cas des clathrates, urée, etc)^(****).

Il est très probable que les forces intermoléculaires dans ce type de composés soient très faibles et comme les espaces d'inclusion sont toujours

(*) Deux ou plusieurs espèces chimiques réagissent en se combinant selon des règles générales qui gouvernent le phénomène, pour donner une troisième espèce, dont les propriétés chimiques et physiques sont différentes de celles des espèces réactantes (définition d'une réaction chimique).

(**) Plus tard ils seraient appelés "clathrates".

(***) Appelés Composés d'Inclusion (de l'allemand : "Einschlussverbindungen").

(****) Le sujet a été revu en détail par Cramer⁽³⁹⁾ et Baron⁽⁴⁰⁾.

identiques et ordonnés, on est en droit de penser que le soluté s'y trouve à l'état de "gaz orienté", et à notre avis c'est la situation physique qui s'approche le plus du modèle de McClure⁽¹⁸⁾. Nous pensons que les systèmes, apparemment très hétérogènes, comme les paraffines linéaires-hydrocarbures polycycliques, benzène-cyclohexane, appartiennent à cette catégorie de composés.

1.6.- THEORIES DES SPECTRES DE QUASI-RAIES (ANALOGIE OPTIQUE DE L'EFFET MOSSBAUER)

Avant que Mössbauer ait découvert l'effet qui porte son nom⁽⁴¹⁾ concernant l'absorption ou l'émission des rayons γ par un noyau lié dans un cristal, on avait observé expérimentalement l'apparition de raies très fines dans les spectres des transitions électroniques des centres colorés dans les cristaux inorganiques⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾, mais ces transitions, où l'état vibrationnel du cristal ne changeait pas, ne furent pas appréciées à l'époque à sa juste valeur ; ce ne fut qu'à partir de l'interprétation quantique de l'effet Mössbauer que l'on commença à penser que les similarités entre les deux phénomènes n'étaient purement formelles, mais que l'analogie était beaucoup plus profonde.

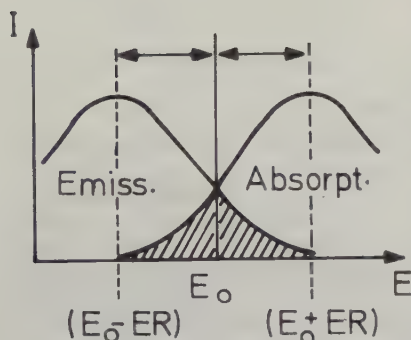


Fig.9- Transitions nucléaires; E_0 est l'énergie de résonance; E_R , l'énergie de recul.

la fréquence du photon γ émis sera déplacée vers le "rouge" d'une quantité proportionnelle à

$$E_R = P_\gamma^2 / 2M$$

où P_γ est le moment du photon et M la masse du noyau (comme l'énergie du photon est très grande dans les transitions nucléaires, E_R a une valeur appréciable et donc le déplacement en fréquence est considérable).

Si maintenant nous considérons un ensemble de noyaux en phase gazeuse avec une distribution statistique de l'énergie cinétique (fonction de T), à

l'effet de recul se superposera l'effet Doppler ; l'émission de ce système consistera en une bande large dont le maximum se place à $E_0 - E_R$. Si un raisonnement symétrique est fait maintenant pour le processus d'absorption des photons γ par le même système, on aura aussi une bande large dont le maximum se placera à $E_0 + E_R$ (voir fig.9).

Si l'on considère maintenant le même noyau lié à un réseau cristallin l'énergie de recul, lors d'une transition nucléaire, est transférée aux atomes environnants sous la forme de vibrations de réseau, car à cause des restrictions quantiques les niveaux d'énergie du cristal sont discrets ; autrement dit, les transitions nucléaires dans les cristaux sont accompagnées de la création ou annihilation de phonons. Cependant Mössbauer eut l'intuition qu'il pouvait y avoir une probabilité non nulle pour que l'état interne du cristal ne change pas lors de certaines transitions nucléaires, et c'est à qu'il observa expérimentalement pour l'émission γ à 129 KeV du ^{191}Ir :

l'énergie du photon est exactement égale à l'énergie de résonance et l'on obtient une raie de largeur naturelle !; c'est à l'heure actuelle l'information la plus pure que l'on peut obtenir par une expérience physique.

L'analyse du phénomène⁽⁴⁴⁾ montre que dans le cristal à cause de l'existence de liaisons entre les atomes, il y a des "oscillations résiduelles" (n'existant pas dans le gaz), qui donnent lieu à l'apparition d'une limite inférieure pour la quantité d'énergie que l'on peut transférer à l'édifice cristallin. Mais la loi de conservation exige que l'aire enfermée par la courbe de distribution de l'énergie (voir fig.10) dans le gaz et dans le cristal soit invariante. Cette condition est seulement remplie si la partie qui manque en (a) est compensée par une fonction δ au point $E=E_0$: c'est la "raie sans phonons".

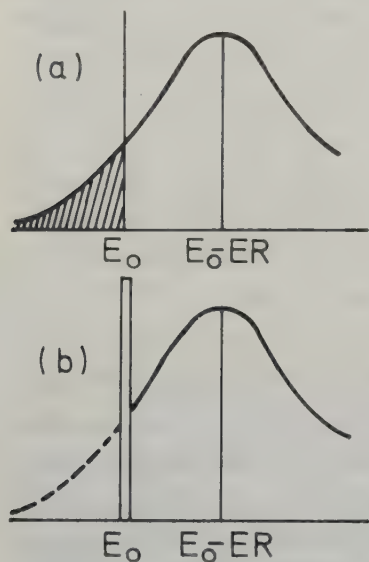


Fig.10- Spectre d'émission d'un photon γ :
a) dans le gaz
b) dans le cristal.

Nous ne voulons pas rentrer dans le détail des théories développées, mais le point le plus important à souligner est que : l'émission sous forme d'une bande très large ou "fond quasi-continu" et l'émission de la "raie sans phonons" sont deux processus indépendants, ayant chacun leur propre probabilité.

1.6.2.- *L'effet Mössbauer électronique.* Il est évident que la molécule qui émet un photon lors d'une transition électronique ne subit aucun recul appréciable car le rapport $P_{hv}^2/2M$ est tout à fait négligeable.

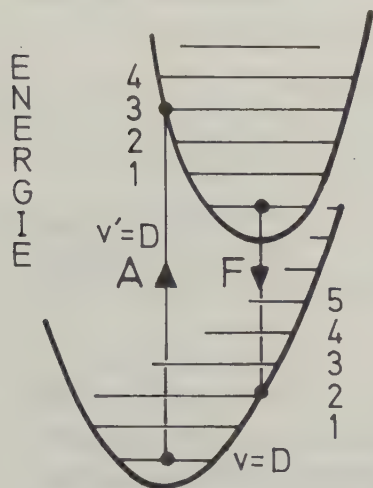


Fig.11- Diagramme à une dimension illustrant le processus des transitions multiphonons (la courbure des deux niveaux doit être réellement la même).

Supposons maintenant cette molécule à l'intérieur d'une "cavité" dans un cristal ; quand un électron effectue une transition entre deux niveaux d'énergie de la molécule, les positions d'équilibre des molécules environnantes ne vont pas être les mêmes selon que le soluté est à l'état de base ou à l'état excité ; c'est une conséquence du couplage entre l'électron et l'environnement ; il en résulte alors un "déplacement par recul"⁽⁴⁶⁾ quand le centre actif absorbe ou émet de la lumière : c'est l'analogue du moment de recul dans l'effet Mössbauer. Il y a, associée à ce déplacement, une énergie potentielle de recul, analogue à l'énergie cinétique de recul de l'effet Mössbauer ; cette énergie potentielle, qui dépend du déplacement relatif de l'impureté par rapport aux molécules environnantes de la matrice, peut être échangée avec le cristal par création ou annihilation des phonons.

Pour illustrer ceci (voir fig.11), prenons le cas d'un "centre coloré" dans un cristal ionique. Le diagramme de la figure 11 représente l'énergie totale du réseau en fonction d'une coordonnée de configuration qui traduit les positions relatives du "centre" et les particules environnantes. Le "déplacement par recul" est montré par le fait que la courbe supérieure (correspondant à l'impureté à l'état excité) est déplacée par rapport à la courbe inférieure (impureté à l'état de base). L'application du principe de Franck-Condon montre tout de suite que le maximum d'émission F est déplacé par rapport au maximum d'absorption A. Comme le spectre des vibrations du réseau, malgré la quantification et à cause du grand nombre d'oscillateur, forme un quasi-continuum, les bandes d'émission et d'absorption optiques de l'impureté seront larges et diffuses et se recouvriront partiellement.

Le même raisonnement peut être appliqué à une molécule "incluse" dans un réseau d'un cristal moléculaire ; le même diagramme de configuration peut être construit. Le résultat inévitable est l'élargissement par création de phonons (on peut donc dire que les pertes Stokes dans les spectres optiques sont l'analogue de l'énergie de recul dans les transitions nucléaires).

Cependant il existe une probabilité finie pour que l'état vibrationnel du cristal ne change pas pendant la transition⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾. L'analyse mathématique du problème⁽⁴⁷⁾ montre que pour retrouver le bilan énergétique du système il faut admettre l'existence d'une fonction δ au point $\omega = \omega_0$ (fréquence de résonance) : c'est la " raie sans phonons", analogue de l'effet Mössbauer.

Dans leurs travaux, Rebane et Khizhnyakov⁽⁴⁸⁾ arrivent à une conclusion très intéressante : lors de la transition électronique du centre actif, parmi toutes les combinaisons des niveaux de vibration du réseau, il en existe quelques unes pour lesquelles l'état interne du cristal ne change pas : ce sont des états ayant le même nombre quantique 0-0, 1-1, 2-2, ... En principe, les transitions optiques du "centre" correspondant à ces combinaisons doivent se confondre toutes dans la "raie sans phonons".

La conclusion la plus remarquable de ces études théoriques est la même que dans l'effet Mössbauer (voir plus haut) : le spectre optique est composé de deux parties distinctes et indépendantes : la raie sans phonons et le fond continu. En conséquence la température ne doit pas affecter la largeur de la raie sans phonons, mais jouer par contre sur le rapport des intensités raie/fond continu.

Expérimentalement on observe effectivement qu'en abaissant la température, le fond devient de plus en plus faible, mais nos expériences avec le système benzène-cyclohexane montrent, par contre, que lorsqu'on élève la température, la raie s'élargit réellement (à 77°K elle est 3 ou 4 fois plus large qu'à 20°K).

Il nous semble qu'il faut insister sur le point suivant : les spectres de quasi-raies sont seulement observables dans des systèmes très particuliers où le couplage entre le "centre" inclus et la matrice est extrêmement faible. En variant la température, la "cage" ou "cavité d'inclusion" va aussi varier ; autrement dit, la forme du puits de potentiel où se trouve le "centre" peut changer et le couplage peut augmenter : on s'éloigne du modèle "gaz orienté".

Il y a néanmoins une différence notable entre la "raie sans phonons" de la transition nucléaire et celle de la transition électronique : la première a la largeur naturelle ; la seconde est de 3 à 10 fois plus large que sa propre largeur naturelle. Ceci peut être dû au fait que les "cavités d'inclusion", à cause de la non-idéalité du système, ne soient pas toutes strictement (*)

(*) Dans le phénomène nucléaire cette "non-équivalence" ne joue pas car, en principe, les transitions γ ne sont pas affectées par les forces "moléculaires" d'interaction.

identiques. D'un autre côté, si les conclusions de Rebane sont correctes, cette largeur "anormale" pourrait cacher une structure hyperfine ; en effet, dans la figure 11 les deux courbes sont identiques, quoique déplacées ; les niveaux correspondants sont aussi identiques ; mais si la présence de l'impureté introduisait une légère anharmonicité entre ces niveaux correspondants, les transitions 0-0, 1-1, 2-2, ... (voir plus haut) ne seront plus strictement équivalentes, d'où une structure sous-jacente que l'on pourrait résoudre avec des spectrographes à très haute dispersion.

2.- EFFET DE LA MATRICE SUR LA SYMETRIE EFFECTIVE DES FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES DU BENZENE

Notre premier objectif est celui de trouver un système qui s'approche du modèle de gaz orienté ; cependant du fait de l'interaction du soluté avec le champ qui règne à l'intérieur de la cavité d'inclusion, on voit que le système réel s'écarte plus ou moins du modèle idéal. Nous venons de voir que les spectres en milieu condensé, mis à part le problème des largeurs des bandes, montrent des rapports d'intensités parmi les différentes transitions vibrationnelles qui ne sont pas les mêmes qu'en phase gazeuse ; de nouvelles bandes apparaissent, ce qui montre que la symétrie des états impliqués dans la transition a changé.

Le problème est maintenant de déterminer (au moins qualitativement) de combien le système réel s'écarte du modèle en comparant systématiquement les spectres de la phase condensée avec ceux de la phase gazeuse. Notre travail est énormément simplifié grâce aux travaux d'Ingold⁽⁴⁹⁾, Leach⁽⁵⁰⁾ et Callomon⁽⁵¹⁾, où les spectres en phase gazeuse ont été étudiés en détail en établissant sans ambiguïté que le benzène, au premier état singulet excité, reste parfaitement plan et hexagonal (comme à l'état fondamental) ; la représentation de cet état, dans le groupe de symétrie D_{6h} , est ${}^1B_{2u}$ (*).

Nous allons examiner nos résultats expérimentaux en ce qui concerne la structure des spectres de fluorescence et d'absorption (région de 2600 Å) du benzène, en comparant avec le spectre de phosphorescence.

(*) On verra cela en détail dans la seconde partie de ce mémoire lors de l'analyse de nos spectres.

2.1.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les types de matrices, ainsi que la préparation des échantillons ont été décrits au chapitre I. Les spectres d'absorption, fluorescence et phosphorescence ont été observés.

Voici résumés les principaux résultats concernant le C_6H_6 :

1) Le spectre de phosphorescence (dans la région de $3400 \text{ \AA}$) n'est pas toujours observable dans toutes les matrices : nous ne l'observons ni dans le cristal pur, ni dans les oléfines cycliques (cyclopentène et cyclohexène). Dans la matrice de cyclopentane il est observable mais son intensité est quasi nulle ; cependant, dans cette même matrice, la phosphorescence du C_6D_6 est très intense. Dans la solution vitreuse d'isopentane l'intensité de la phosphorescence dépend beaucoup des conditions de refroidissement : la plupart du temps le spectre est à peine visible.

D'autre part le comportement des paraffines linéaires est très particulier et il sera étudié en détail au chapitre V ; celui du cyclohexane aussi.

2) Dans toutes les matrices étudiées, les spectres sont déplacés vers le rouge par rapport à celui du gaz ; ces déplacements sont toujours du même ordre de grandeur ($250-450 \text{ cm}^{-1}$), mais il y a des différences entre eux.

3) Les spectres observés dans l'ensemble de ces matrices peuvent être classés sans difficulté en quatre groupes (voir fig.12, où les bandes principales ont été amenées à coïncider pour éliminer les différents déplacements diélectriques) :

a) Spectre de "quasi-raies", comportant des bandes très fines et présentant, à quelques détails près, la structure que l'on voit en figure 12.a ; ce spectre est trouvé dans le cyclopentane, cyclohexane et cyclooctane. Les bandes les plus fines sont observées dans la solution de cyclohexane.

b) Spectre "cristallin" ; les bandes sont de 10 à 20 fois plus larges que dans le groupe a ; il est observé dans le cristal pur (spectre b de la figure 12).

c) Spectre "vitreux" ; il est très intéressant de noter que tous les spectres observés dans les matrices vitreuses, dans le n-paraffines, cycloheptane et cyclooléfinés, sont strictement identiques, abstraction faite du déplacement diélectrique différent (fig.12, spectre c). Les bandes sont de 100 à 200 fois plus larges que dans le groupe a. Cependant elles constituent

l'enveloppe de la structure du spectre de quasi-raies.

d) Spectre "sui -generis", ainsi appelé parce qu'il est observé seulement dans le CCl_4 ; spectre d, figure 12. Les rapports d'intensité entre les progressions sont nettement changés ; les bandes sont larges de quelques 150 cm^{-1} .

4) L'apparition de bandes nouvelles (toujours par rapport au gaz) est à remarquer, notamment la progression $0,0 - n \times \nu_1(a_{1g})$; cette progression, dont le premier membre est la bande 0,0 (pas visible dans la fig.12), est très faible dans les spectres a et c ; elle est relativement intense dans le spectre b et plus intense que les bandes principales dans le spectre d !

5) Les spectres d'absorption (ou de réflexion) sont l'"image dans un miroir spectroscopique"(*) des spectres de fluorescence, dans toutes les matrices étudiées, sauf dans le CCl_4 , mais ce phénomène, très "sui -generis" aussi, fera l'objet d'étude du troisième chapitre.

6) Mais le fait le plus important, pour la discussion sur la conformation du benzène à l'état triplet (phosphorescent), qui sera développée dans la seconde partie, est le suivant :

On observe des correspondances frappantes entre les spectres de F et P dans les différentes matrices(**). Nous allons illustrer cela avec quelques exemples :

a) Si l'on compare les figures 12 et 13, on remarquera que, lorsque l'on trouve en F des spectres de quasi-raies, le même type de spectres est trouvé en P, et ainsi de suite.

b) Si une bande nouvelle est présente en F avec une intensité donnée, la même bande, avec à peu près la même intensité est observée en P. Cependant, si l'on compare le spectre a des figures 12 et 13, on serait tenté de dire que la bande a_{1g} est nettement plus intense en P qu'en F ; cette

(*) Cette expression veut dire qu'à chaque mode de vibration actif en F, lui correspond le même mode avec la même activité (au moins qualitativement) en A ; cependant les fréquences sont différentes, car en A ce sont les modes de l'état ${}^1B_{2u}$ qui sont excités ; d'où l'"image".

(**) Abstraction faite évidemment de la différente structure vibronique, car il s'agit des transitions venant de deux états électroniques de différente symétrie et différente multiplicité.

apparente contradiction sera levée lors de l'analyse détaillée des spectres dans la seconde partie ; en effet la vibration ν_5 de symétrie b_{2g} est très active en P et elle a la même fréquence que la vibration $\nu_1(a_{1g})$; ceci est confirmé par l'étude de la phosphorescence des dérivés isotopiques où cette dégénérescence accidentelle entre ν_1 et ν_5 n'existe plus. De toutes façons on aurait pu déjà remarquer que la bande $[0,0]$, premier membre de la progression, est très faible !

c) Dans la matrice de cyclopentane, le mode de vibration $\nu_{16}(e_{2u})$ montre une activité certaine, quoique très faible, en F ; malheureusement l'intensité de P est quasi nulle ; cependant le spectre de phosphorescence du dérivé C_6D_6 est suffisamment intense pour voir, d'une part qu'il est du type a, et d'autre part que la vibration ν_{16} est faiblement active.

d) Le spectre d de la figure 12 est composé de bandes larges ; la progression $[0,0] - n \times \nu_1(a_{1g})$ est une des plus intenses ; la vibration $\nu_{16}(e_{2a})$ est faiblement active. Le spectre d de la figure 13 présente les mêmes caractéristiques. Cependant la bande $[0,0]$ est très faible en fluorescence tandis qu'elle est très intense en phosphorescence ; ceci s'explique par un processus d'autoabsorption, la probabilité de transition pour $S_1 \leftarrow S_0$ étant de l'ordre de 10^5 fois plus grande que pour $T_1 \leftarrow S_0$. Le même phénomène d'autoabsorption est observé dans le spectre de fluorescence du cristal pur, où la bande $[0,0] - 1 \times \nu_1$ est anormalement plus intense que la $[0,0]$; Le spectre d'absorption confirme cette hypothèse.

7) Dans les spectres de quasi-raies, il y a, notamment visible dans le cas du cyclooctane, un fond quasi-continu superposé à la raie intense. Très souvent cette raie n'est pas unique, mais elle éclate en plusieurs composantes, séparées entre elles de quelques dizaines de nombres d'onde. Le même phénomène est observé en phosphorescence.

2.2.- DISCUSSION

2.2.1.- *La perte de symétrie de l'état fluorescent.* Nos résultats expérimentaux montrent donc qu'il y a une perte de symétrie effective mise en évidence par l'apparition des bandes interdites dans l'hypothèse de fonctions d'onde électronique appartenant au groupe de symétrie D_{6h} ; on peut dire que le benzène, dans toutes les matrices étudiées n'a plus la symétrie D_{6h} . De combien la nouvelle symétrie s'écarte de la symétrie D_{6h} ? La réponse à cette

Fig. 12 Spectre de fluorescence du C_6H_6 dans les matrices-type
a 77°K (region de 2600 Å).

- a) Cyclohexane. c) Vitreux.
b) Cristal pur. d) CCl_4 .

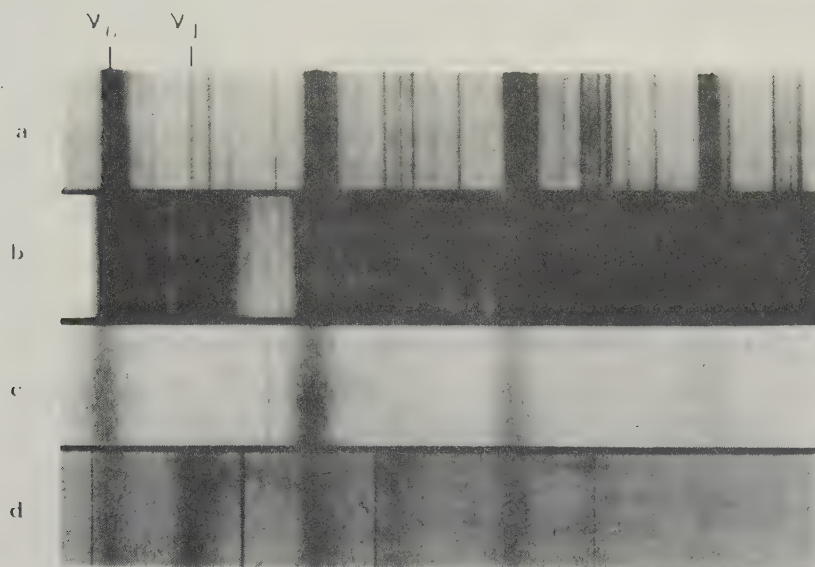
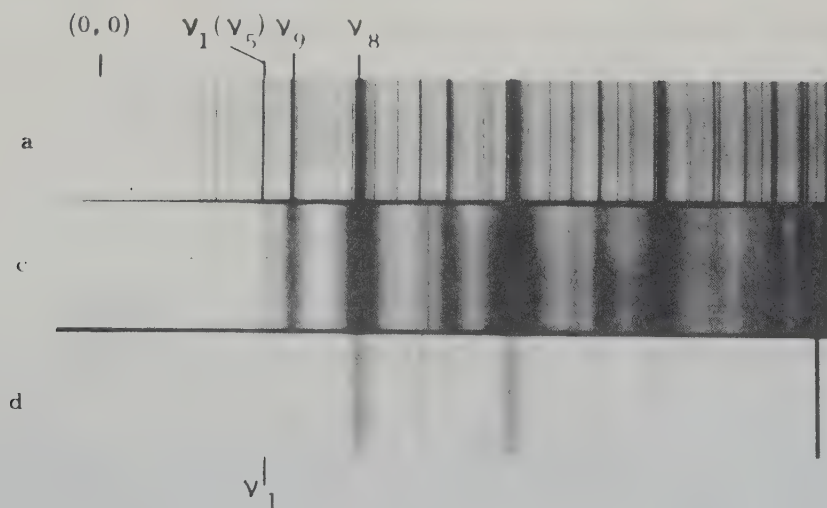


Fig. 13. Spectres de phosphorescence du C_6H_6 dans les matrices-type
a 77 °K (region de 3400 Å).



question ne peut pas être donnée avant que des analyses détaillées des spectres soient faites dans la seconde partie^(*), mais d'ors et déjà on peut avancer que la distorsion du benzène causée par l'interaction avec la matrice va dans le sens :

Cyclohexane < matrice vitreuse < cristal < CCl₄

si l'on suppose que l'intensité relative de la progression interdite [0,0] - n x $\nu_1(a_{1g})$ est un indice de cette distorsion.

Dans la matrice du cyclohexane (et aussi dans la matrice vitreuse) la perturbation est extrêmement faible ; pour des raisons qui seront mises au clair lors de l'analyse des spectres^(*) on montre que la symétrie minimum du benzène dans ce système est D_{2h}($\equiv V_n$), la molécule restant donc plane.

La seule étude de nos spectres ne peut pas nous dire si c'est l'état excité ¹B_{2u} qui est distordu, ou l'état fondamental ¹A_{1g}, ou bien les deux ; car un spectre électronique nous renseigne seulement sur la symétrie totale des deux états impliqués dans la transition. Tout ce que l'on peut énoncer est qu'elle n'est plus D_{6h}. Cependant, certains indices, que l'on détaillera au chapitre VI, quand on s'intéressera à l'effet de matrice sur les fréquences de vibration de la molécule, tendent à montrer que si la perturbation s'étend aux deux états, comme c'est probable, elle est néanmoins plus importante à l'état excité.

Dans les matrices de cyclopentane et de CCl₄, le fait que l'on observe l'activité de modes de vibration hors le plan montrerait que la molécule n'est plus plane.

En ce qui concerne le cristal pur, l'intensité relativement élevée de la progression totalement symétrique montre que la déformation du benzène dans le sens D_{2h} est considérable. Cependant on ne trouve pas de traces d'activité pour des modes de vibration hors le plan. Or des études de diffraction de neutrons⁽⁵²⁾ montreraient que la molécule individuelle de benzène n'est plus plane dans le cristal à basse température. Ce problème n'est pas clair à notre avis.

2.2.2.- *La perte de symétrie de l'état phosphorescent.* L'état fluorescent et l'état phosphorescent du benzène possèdent une différente dis-

(*) Nous prions le lecteur de bien vouloir nous excuser de ce renvoi continué vers la seconde partie ; on sait bien que la première partie ne peut pas être bien comprise sans la seconde et vice versa ; mais pour le besoin de l'analyse, il fallait bien faire des divisions un peu artificielles.

tribution des charges et une symétrie différente en conséquence ; la multiplicité n'est pas la même et l'état triplet est séparé de quelques 8000 cm^{-1} de l'état fluorescent. A priori on ne peut donc pas dire si l'interaction entre la molécule et le champ de la "cavité d'inclusion" va être la même ou différente dans les deux états.

Dès que l'on veut déterminer l'effet de la matrice sur le spectre de phosphorescence, le problème se pose : la transition T_0-S_0 n'est pas observable en phase gazeuse ; nous n'avons donc pas de modèle comme pour la transition S_1-S_0 .

Cependant les remarques que nous avons brièvement faites plus haut montrent qu'il y a une ressemblance frappante entre la fluorescence et la phosphorescence en ce qui concerne la structure des bandes et l'activité des modes interdits. Ce qui semble montrer que, malgré les différences entre les deux états, l'interaction avec la matrice est sensiblement la même. Cette constatation va être fondamentale plus tard, dans la critique des théories existantes concernant la géométrie intrinsèque du benzène à l'état triplet.

2.2.3.- *Le choix de la matrice*. Le système benzène-cyclohexane montre l'effet Mössbauer optique (dit aussi "effet Shpolskiï") le plus remarquable que l'on peut trouver dans la littérature sur les molécules aromatiques ; l'interaction très faible et spécifique entre la cavité d'inclusion et le soluté et l'extrême finesse des quasi-raies font que notre choix, dans la recherche d'une matrice convenable pour notre étude spectroscopique du benzène, se porte sur le cyclohexane.

En ce qui concerne les matrices qui donnent les spectres "vitreux", l'interaction y est aussi très faible, mais non spécifique. Dans le cas du cyclohexane le benzène est comme un "gaz orienté", la molécule "voit" toujours le même potentiel (avec quelques restrictions - le cas des multiplets - voir plus loin) : il y a un seul "site" (ou un nombre discret de sites). Dans l'autre cas (matrice vitreuse) nous ne pensons pas que la grande largeur des bandes soit due à la présence des transitions multiphonons (voir plus haut), mais plutôt à l'existence dans la matrice d'une multitude de "sites" (que l'on appellera "interstitiels" pour simplifier) avec un déplacement diélectrique légèrement différent pour chacun, la distribution de molécules de benzène parmi ces sites étant statistique. Le benzène se comporterait dans ces matrices comme un "gaz...désorienté".

Cependant, notre choix fait, tout n'est pas clair dans notre système

benzène-cyclohexane. En effet, d'une part on y observe la présence des bandes qui montrent un comportement très spécial avec la température, ce qui les différencie des autres bandes ; l'analyse de ce phénomène sera faite au chapitre VI. D'autre part, l'examen attentif des spectres montre l'existence, pour chaque transition vibronique, des "multiplets" ; il y a un nombre discret de "sites". Les quasi-raies qui composent ces multiplets ne semblent pas être toutes de la même nature, car elles réagissent différemment aux traitements thermiques que l'on fait subir aux échantillons. Tout ceci sera vu en détail au chapitre V.

3.- CONCLUSIONS

Après cet examen préliminaire concernant l'effet de la matrice sur les spectres électroniques du benzène, nous pouvons tirer quelques conclusions que nous exposons sous la forme de trois thèses^(*):

1^{ère} THESE : Le benzène en solution solide diluée dans le cyclohexane à basse température montre l'effet Mössbauer optique.

2^{ème} THESE : Dans les solutions solides à basse température, la symétrie effective de la fonction d'onde électronique qui décrit l'état fluorescent du benzène est abaissée.

3^{ème} THESE : Dans les solutions solides à basse température, la symétrie effective de la fonction d'onde électronique qui décrit l'état phosphorescent du benzène est abaissée dans la même proportion que celle observée pour l'état fluorescent.

(*)Thèse : "Toute proposition que, dans le discours ordinaire, on met en avant pour la défendre si elle est attaquée. Il a pris une mauvaise thèse. Vous soutenez une bonne thèse." Emile Littré, Dict. Langue française, Tome 7, 954, Gallimard-Hachette (1965).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S.SAMBURSKY, A.HALPERIN et H.HENIG, J.C.P., 21, 2041 (1953)
- (2) B.OKSENGORN, Thèses ; Université de Paris (1958)
- (3a) J.O.HIRSCHFELDER, C.F.CURTISS, R.B.BIRD, "The Molecular Theory of Gases and Liquids", Chap.13, Wiley, (N.Y.) (1954)
- (3b) N.S.BAYLISS et L.HULME, Austr.J.Chem., 6, 257 (1953)
- (4) N.S.BAYLISS et E.G.McRAE, J.A.C.S., 58, 1002 (1954)
- (5) E.G.McRAE, J.A.C.S., 61, 562 (1957)
- (6) H.SPONER, G.NORDHEIM, A.L.SKLAR et E.TELLER, J.C.P., 7, 207 (1939)
- (7) A.KRONENBERGER, Z.Physik, 63, 494 (1930)
- (8) J.FRENKEL, Phys.Rev., 37, 1276 (1931)
- (9) S.S.DAVIDOV, J.Exp.Theor.Phys., 18, 210 (1948)
- (10) BROUDE, MEDVEDEV, PRIKHOTJKO, J.Exp.Theor.Phys., 21, 665 (1951)
- (11) H.C.WOLF, Sol.State Phys., 9, 31 (1959)
- (12) S.VAVILOV, W.LEWSCHIN, Z.Physik, 35, 920 (1926)
- (13) G.LEWIS, D.LIPKIN, T.MAGEL, J.A.C.S., 63, 3005 (1941)
- (14) A.TERENIN, Act.Physicochim. (URSS), 18, 210 (1943)
- (15a) L.A.BLACKWELL, Y.KANDA, H.SPONER, J.Chem.Phys., 32, 1465 (1960)
- (15b) P.PESTEIL, M.BARBARON, J.Phys.Rad., 15, 92 (1952)
- (15c) J.SIDMAN, J.Chem.Phys., 25, 299 (1956)
- (16) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, IV Réunion Européenne de Spectroscopie Moléculaire ; Bologne (1959). (Adv.Mol.Spectr., Pergamon Press, London, 1962 ; p.419)
- (17) J.S.HAM, J.C.P., 21, 756 (1953)
- (18) D.S.McCLURE, J.C.P., 22, 1668 (1954) - *ibid*, 24, 1 (1956)
- (19) SHPOLSKI^{II}, ILLINA, KLIMOVA, Dokl.Akad.Nauk, 87, 935 (1952)
- (20) E.J.BOWEN, B.BROCKLEHURST, J.Chem.Soc., 1954, 3875)

- (21) P.PESTEIL et coll., C.R.Acad.Sci., 248, 1308 (1959) - ibid, 1795 -
ibid, 2321
- (22) E.V.SHPOLSKII, Soviet Phys.Uspekhi, 3, 372 (1960) - ibid, 5, 522 (1962)
ibid, 6, 411 (1963)
- (23a) D.S.McCLURE, J.C.P., 22, 1668 (1954) - ibid, 24, 1 (1956)
- (23b) D.S.McCLURE, O.SCHNEPP, J.C.P., 23, 1575 (1955)
- (24) H.G.GRIMM, H.WOLFF, Handbuch der Phys., Vol.24, part.2 ; Springer,
Berlin (1933)
- (25) C.COUPRON, R.LOCHET, Y.MEYER, A.ROUSSET, Compt.Rend., 250, 3095 (1960)
ibid, 3549
- (26) H.SPONER, Y.KANDA, L.A.BLACKWELL, Spectr.Acta, 16, 1135 (1960)
- (27) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, 5^{ème} Réunion Européenne de Spectroscopie
Moléculaire ; Amsterdam (1961) (Abstracts)
- (28) G.W.ROBINSON, J.Mol.Spectr., 6, 58 (1961)
- (29) Y.DIAMANT, R.M.HEXTER, O.SCHNEPP, J.Mol.Spectr., 18, 158 (1965)
- (30) E.R.BERNSTEIN, S.D.COLSON, D.S.TINTI, G.W.ROBINSON, J.C.P., 48, 4632
(1968)
- (31) A.LOPEZ-CAMPILLO, Résultats non publiés
- (32) R.I.PERSONOV, Opt. and Spectr., XV, 30 (1963)
- (32') G.DUROCHER, S.LEACH, J.Chim.Phys., 66, 628 (1969)
- (33) A.I.KITAIGORODSKII, "Organic Chemical Crystallography", Consultants
Bureau, N.Y. (1961)
- (34) F.WOHLER, Ann., 69, 297 (1849)
- (35) D.FRENCH, M.LEVINE, J.RAZUR et E.NORBERG, J.A.C.S., 71, 354 (1949)
- (36) F.M.BENGEN, Angew.Chem., 63, 207 (1952)
- (37) H.M.POWELL et al., J.Chem.Soc. (London), 1943, 153 ; 1947, 208 ;
1948, 61
- (38) F.D.CRAMEr, "Einschlussverbindungen", Springer-Verlag ; Heidelberg
(1954)
- (39) F.D.CRAMEr, Rev.Pure Appl.Chem., 5, 143 (1955)
- (40) M.BARON, Ciencia e Investigación, 15, 337 (1959)

- (41) R.L.MOSSBAUER, Z.Naturforsch., 14a, 211 (1959)
 - (42) I.B.Obreimov, C.G.Shabalda, J.Phys. (URSS), 7, 168 (1943)
 - (43) C.J.DELBECQ, P.PRINGSHEIM, J.C.P., 21, 794 (1953)
 - (44) H.J.LIPKIN, Ann.Phys., 9, 332 (1960) - ibid, 18, 182 (1962)
 - (45) J.J.MARKHAM, Z.für Phys., 188, 139 (1965)
 - (46) R.H.SILSBEE, D.B.FITCHEN, Rev.Mod.Phys., 36, 432 (1964)
 - (47) E.D.TRIFONOV, Sov.Phys.Dokl., 7, 1105 (1963)
 - (48) K.K.REBANE, V.V.KHIZHNYAKOV, Opt.i Spectr., 14, 362 (1963) - ibid, 491
 - (49) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1946, 222 - ibid, 1948, 406
 - (50) S.LEACH, J.Chim.Phys., 51, 556 (1954)
 - (51) J.H.CALLOMON, T.M.DUNN, I.M.MILLS, Phil.Trans.Roy.Soc., A259, 499 (1966)
 - (52) G.E.BACON, N.A.CURRY, S.A.WILSON, Proc.Roy.Soc., A279, 98 (1964).
-

C H A P I T R E I I I

L'EFFET DU CCl_4

Nous venons de voir, en termes généraux, l'effet de la matrice sur les spectres électroniques du benzène. Nous avons voulu étudier séparément et plus en détail l'effet du CCl_4 pour plusieurs raisons ; d'abord parce que l'effet est très important, comme on l'a vu qualitativement au chapitre précédent, ensuite parce qu'il a fait l'objet de longues controverses, où le problème du 2^e état triplet du benzène était intimement mêlé⁽¹⁾. D'autre part nous avons mis en évidence l'existence d'une réaction photochimique lorsqu'on irradie des solutions solides de benzène en présence de CCl_4 ⁽²⁾.

Nous allons donc étudier dans la première partie de ce chapitre l'effet du CCl_4 de façon détaillée et revoir^(*) la question du second état triplet. Dans la seconde partie, on examinera le phénomène de la photocoloration⁽²⁾, ce qui va expliquer en partie quelques effets "bizarres" du CCl_4 .

1.- L'EFFET DU CCl_4 SUR LES SPECTRES ELECTRONIQUES ET LE PROBLEME DU SECOND ETAT TRIPLET DU BENZENE

1.1.- INTRODUCTION AU PROBLEME

Le premier état excité du benzène accessible expérimentalement se trouve dans la région spectrale de 3400 Å. L'émission, à partir de cet état, de longue durée de vie, c'est la phosphorescence ; le caractère triplet de cet état n'offre actuellement aucun doute (voir réf.1 et seconde partie, Chap. II).

L'analyse vibrationnelle de ce spectre⁽³⁾ confirme définitivement l'attribution de cet état à la représentation ${}^3\text{B}_{1u}$ du groupe de symétrie D_{6h} . Cependant, dans la seconde partie de ce mémoire, nous verrons comment il faut nuancer cette affirmation.

(*) Je dis "revoir" parce que le problème a déjà été examiné avec beaucoup de détail par Platt⁽¹⁾ en 1962.

Les théories des orbitales moléculaires⁽⁴⁾ prédisent que le benzène, dans sa configuration excitée la plus basse, doit avoir trois état triplets, $^3B_{1u}$, $^3E_{1u}$ et $^3B_{2u}$, l'énergie augmentant dans ce même ordre. Il n'y a donc pas de problème quant à l'emplacement spectral du premier état triplet. Où se place le second état triplet du benzène ? Les théoriciens se sont mis d'accord, semble-t-il⁽¹⁾, pour attribuer définitivement cet état à la représentation $^3E_{1u}$; les calculs donnent pour l'énergie de cet état des valeurs qui oscillent entre 4,35 et 5,4 eV^(*) (35,000 et 44,000 cm⁻¹)⁽⁴⁻⁷⁾.

La transition $^3B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ est interdite à la fois par spin et orbitalement, tandis que la transition $^3E_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ est orbitalement permise ; l'absorption vers l'état $^3E_{1u}$ doit être de 500 à 1000 fois plus intense que l'absorption vers le premier triplet, d'après les estimations théoriques⁽⁷⁾ faites en se basant sur la comparaison des intensités d'absorption vers les états correspondants dans le système des états singulets,

$$^1E_{1u} \leftarrow ^1A_{1g} \quad \text{et} \quad ^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$$

transitions relativement bien connues expérimentalement toutes les deux.

Ces transitions T-S sont rendues "permises", malgré le changement de multiplicité, par le "couplage spin-orbite" ; grâce à ce couplage qui mélange le système des états singulets au système des états triplets, ces derniers peuvent présenter un certain caractère de singulets ; il y a "emprunt" d'intensité des singulets par les triplets lors des transitions T-S. Ce couplage spin-orbite est renforcé par des perturbations magnétiques ; il semblerait que les intensités des absorptions T-S sont augmentées par la substitution d'atomes lourds ou de groupes paramagnétiques dans la molécule⁽⁸⁾ (effet intramoléculaire), ou bien par l'emploi des solvants contenant des atomes lourds ou des groupes paramagnétiques⁽⁹⁾ (effet intermoléculaire). Au chapitre III nous verrons les limitations de cette seconde possibilité.

1.2.- TENTATIVES EXPERIMENTALES POUR ATTEINDRE LE SECOND ETAT TRIPLET

La première tentative expérimentale en vue d'observer l'absorption vers le second état triplet du benzène est faite par Pitts⁽¹⁰⁾ ; cet auteur rapporte

(*) C'est la même région spectrale où se place la transition $^1B_{2u} \rightarrow ^1A_{1g}$; cette quasi-dégénérescence accidentelle est la base de la controverse entre expérimentateurs, comme on le verra par la suite.

l'existence d'une bande à 2940 Å dans le spectre d'absorption du benzène à température ambiante ; on estimait⁽¹¹⁾ que l'intensité de cette bande était cent fois plus faible que celle prévue théoriquement pour cette transition. Cependant des expériences postérieures⁽¹²⁾ réalisées avec des produits soigneusement purifiés ont montré la non existence de cette bande, qui était certainement due à des impuretés.

Pestel et coll.⁽¹³⁾ interprètent des bandes inconnues (à 37 100 cm⁻¹, celle de plus haute fréquence) observées lors de l'excitation du benzène cristallin pur à 20°K, comme étant dues à l'émission d'une luminescence T₂ → S₀. Il est très étonnant que dans ces conditions expérimentales la luminescence T₁ → S₀ (vers 29 500 cm⁻¹) ne soit pas observée !

1.2.1. Les "soi-disantes bandes de Ham". L'absorption du benzène en solution dans des matrices vitreuses à 77°K, dans la région de 2600 Å a été étudiée par Ham⁽¹⁴⁾ en 1953. Dans cette matrice (voir chapitre II), le spectre est composé de deux progressions : a) une très intense dont les maxima sont séparés d'environ 923 cm⁻¹ ; b) une autre, très faible, avec la même séparation entre bandes ; ces dernières sont déplacées vers le rouge par rapport aux bandes intenses d'environ 520 cm⁻¹.

La première progression correspond sans doute à la transition vibronique.

$[0,0] + \nu'_6(e_{2g}) + n \times \nu'_1(a_{1g})$; ($\nu'_6 = 521 \text{ cm}^{-1}$, $\nu'_1 = 923 \text{ cm}^{-1}$) observée dans le gaz et dans le cristal (voir réf. Chap. II). L'auteur n'écarte pas la possibilité que la progression faible n'appartienne à la transition "interdite"

$$[0,0] + n \times \nu'_1(a_{1g}),$$

cependant il observe qu'en ajoutant 7 % de CCl₄ à ces solutions vitreuses, les bandes intenses sont à peine changées, tandis que l'intensité de la progression faible augmente considérablement, en même temps que les maxima sont déplacés vers le rouge cette fois-ci de 580 cm⁻¹ par rapport aux bandes intenses (voir fig. 1).

La présence de CCl₄ provoque donc une augmentation d'intensité et un déplacement sélectifs de la progression des bandes faibles ; l'auteur suggère alors que ces bandes pourraient appartenir à une autre transition électronique du benzène. Le CCl₄ renforcerait le couplage spin-orbite dans la molécule de benzène par effet d'atome lourd⁽⁹⁾ ; il s'agirait donc de la transition T₂ ← S₀, l'état excité est identifié comme étant le ³E_{1u} prévu par la théorie⁽⁷⁾.

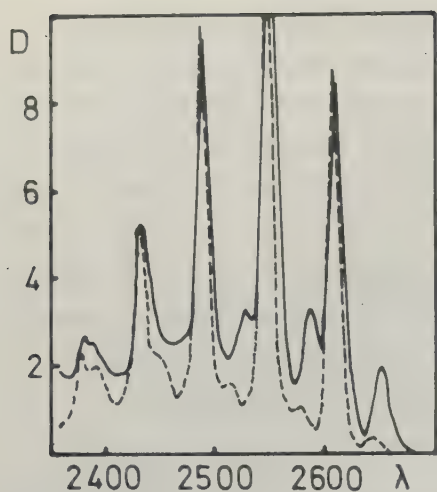


Fig.1 - Absorption du benzène en solution vitreuse à 77°K. En pointillé: solution sans CCl_4 ; en trait plein: solution avec 7 % de CCl_4 .

également en doute l'hypothèse de Ham⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾.

Par la suite nous avons montré, par des études de l'effet du CCl_4 sur les spectres de fluorescence et de phosphorescence du C_6H_6 ⁽¹⁵⁾ et C_6D_6 ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ en solution dans différentes matrices vitreuses à 77°, que l'hypothèse de Ham n'était pas fondée. Nous allons revoir maintenant nos résultats expérimentaux dans les matrices vitreuses afin d'argumenter notre critique, pour ensuite, en les comparant aux résultats obtenus dans les matrices cristallines (notamment le cyclohexane et le CCl_4 pur), essayer de comprendre l'effet d'augmentation d'intensité et déplacement différentiels, dont on parlait plus haut.

Il faut signaler que postérieurement à notre travail initial⁽¹⁵⁾, d'autres auteurs ont mis

1.3.- RESULTATS DANS LES MATRICES VITREUSES

Les spectres d'absorption et d'émission de la luminescence du C_6H_6 et C_6D_6 ont été étudiés à la température de l'azote liquide en solutions diluées dans l'isopentane, le MP et l'EPA (voir chap.I pour les définitions de ces solvants et aussi en ce qui concerne les techniques expérimentales). Les expériences ont été répétées en ajoutant du CCl_4 dans des proportions variables, à ces solutions.

1.3.1.- Spectres d'absorption.

a) Il faut préciser que Ham⁽¹⁴⁾ avait employé une matrice de MP ; nous avons refait ses expériences et nous avons retrouvé les mêmes résultats, à savoir, l'augmentation d'intensité et le déplacement sélectif. Nous notons un élargissement considérable de l'ensemble des bandes composant le spectre.

b) Dans les solutions d'EPA, aucun déplacement des bandes J (la progression des bandes faibles) n'est observé ; l'effet sur l'augmentation d'intensité semble être moins grande que dans le cas précédent.

c) Nous avons étudié le déplacement des bandes J en fonction des quan-

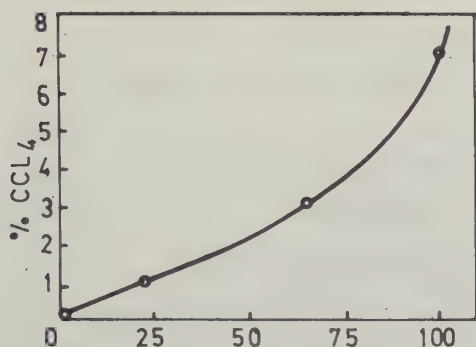


Fig.2- Déplacement ($\Delta\nu$) des bandes J en fonction du % de CCl_4 ajouté au solvant MP ; 77°K .

observe effectivement deux progressions, comme dans le cas du C_6H_6 , mais cette fois-ci les maxima des bandes A (progression intense) sont séparés de 880 cm^{-1} , ceux des bandes J (progression faible) sont séparés entre eux d'autant ; les bandes J sont à leur tour déplacées vers le rouge par rapport aux bandes A de quelques 500 cm^{-1} . Notons que pour l'état $^1\text{B}_{2u}$ du C_6D_6 ⁽²¹⁾ $\nu'_6(\text{e}_{2g}) = 499\text{ cm}^{-1}$, et $\nu'_1(\text{a}_{1g}) = 879\text{ cm}^{-1}$. Il y a donc un effet isotopique très net. L'addition de CCl_4 aux solutions vitreuses montre les mêmes effets "différentiels" que ceux déjà observés pour le C_6H_6 .

1.3.2.- *Spectres de fluorescence.* Comme nous l'avons déjà fait remarquer (voir Chap.II), les spectres de luminescence du benzène dans toutes les matrices vitreuses étudiées sont quasi-identiques au déplacement diélectrique près.

a) La fluorescence est "l'image dans un miroir spectroscopique" de l'absorption ; elle est composée de deux progressions (voir fig.3) : l'une formée des bandes intenses, les bandes B, correspondantes aux bandes A en absorption, dont l'analyse est ⁽¹⁵⁾ :

$$[0,0] - \nu_6(\text{e}_{2g}) - n \times \nu_1(\text{a}_{1g}) ; (\nu_6 = 608\text{ cm}^{-1}, \nu_1 = 992\text{ cm}^{-1}) ;$$

l'autre, des bandes faibles J', équivalentes aux bandes J en absorption ; nous l'analysons comme étant la progression totalement symétrique :

$$[0,0] - n \times \nu_1(\text{a}_{1g})$$

Par l'augmentation relative d'intensité de la bande J_3 , nous décelons la présence de la progression Q dont voici l'analyse (*)

(*) Nous verrons, lors de l'analyse de la fluorescence dans les solutions de C_6H_6 dans le cyclohexane, où les spectres sont finement structurés, comment cette attribution est pleinement justifiée.

tités croissantes de CCl_4 ajoutées à la solution de benzène dans le MP. Les résultats sont indiqués dans la figure 2 ; pour des concentrations de CCl_4 allant jusqu'à 3 % le déplacement est presque linéaire, ensuite la pente augmente rapidement ; nous ne sommes pas allés plus loin car, pour des concentrations de CCl_4 de l'ordre de 10 % en volume, la solution commence à cristalliser et à devenir opaque.

d) Le C_6D_6 a été étudié dans les mêmes solutions et dans les mêmes conditions expérimentales. Dans les spectres d'absorption, on

$$[0,0] - \nu_7(e_{2g}) - n \times \nu_1(a_{1g}) ; \nu_7 = 3055 \text{ cm}^{-1} ;$$

b) L'addition de CCl_4 dans la proportion de 7 % aux solutions dans l'EPA ne provoque aucun déplacement systématique ni des bandes B, ni des bandes J' ; aucun changement dans les intensités relatives des deux progressions n'est observé non plus (voir fig.4) dans des proportions importantes.

c) L'addition de 7 % de CCl_4 aux solutions de benzène dans le MP conduit à des "apparents" déplacements vers le rouge de 40 cm^{-1} environ pour des bandes B et de quelques 150 cm^{-1} pour les bandes J'. L'intensité relative de ces dernières semble être augmentée. Il faut noter cependant que toutes les bandes se sont considérablement élargies, et surtout les bandes J' (voir fig.5).

d) Dans la solution d'isopentane, la présence du CCl_4 conduit aussi à l'apparent déplacement sélectif vers le rouge de 50 cm^{-1} pour les bandes B, et d'environ 200 cm^{-1} pour les J'. Toutes les bandes sont élargies (les J' davantage que les B) et l'on observe l'augmentation sélective d'intensité des bandes J' (voir fig.6).

1.3.3.- *Spectres de phosphorescence.* La phosphorescence du benzène a été étudiée en milieu vitreux à basse température par Lewis et Kasha⁽²²⁾, Shull⁽²³⁾ et Dikun et Sveshnikov⁽²⁴⁾. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux obtenus par ces auteurs.

Examinons maintenant l'effet produit sur ce spectre par l'addition de 7 % de CCl_4 aux solutions vitreuses de benzène. D'après nos clichés, le CCl_4 ne semble pas avoir un effet notable de déplacement ni d'augmentation d'intensité des bandes, sauf pour la bande $[0,0]$, qui se déplace vers le rouge et dont l'intensité augmente considérablement (voir fig.7).

Avant de passer à la discussion de ces résultats nous voulons faire remarquer un dernier fait : l'addition de CCl_4 aux solutions vitreuses de benzène provoque une diminution très importante du rendement global de luminescence (F + P), sauf pour la solution dans l'EPA.

Il faut aussi noter que quelquefois, dépendant des conditions de refroidissement, les solutions d'isopentane ne donnent pas de spectre de phosphorescence, mais celui de fluorescence est toujours présent.

1.4.- DISCUSSION DES RESULTATS

L'ensemble de nos résultats expérimentaux confirme notre attribution

des bandes J(J') comme appartenant à la même transition que les bandes A(B), c'est-à-dire, à la transition $^1B_{2u} - ^1A_{1g}$ du benzène⁽¹⁵⁾.

1.4.1.- *Critique de l'hypothèse de Ham.* En effet, on constate tout d'abord que les bandes J(J') sont présentes même en absence de CCl_4 ; il y a ensuite l'effet isotopique dans les fréquences des transitions vibroniques A et J observées dans les mêmes conditions expérimentales pour le C_6D_6 ⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. Mais l'argument le plus concluant contre l'hypothèse d'une transition T_2-S_0 vient du fait que la fluorescence est "l'image dans le miroir spectroscopique" de l'absorption, c'est-à-dire l'observation des bandes J' en émission. L'observation d'une luminescence due à la transition $^3E_{1u} - ^1A_{1g}$ est très improbable, car cet état $^3E_{1u}$ dans nos conditions expérimentales devrait se désactiver rapidement par conversion interne vers l'état triplet le plus bas $^3B_{1u}$. Ceci est confirmé par le fait que dans les solutions vitreuses d'isopentane à 77°K la fluorescence (bandes B + bandes J') est toujours observée, tandis que la phosphorescence n'est pas observée pour certains échantillons. Il semble donc que les conditions de refroidissement soient quelquefois telles que le "verre" d'isopentane ne soit pas suffisamment rigide pour empêcher la désactivation non-radiative de l'état $^3B_{1u}$. Or dans ces conditions expérimentales, où tous les états triplets seraient désactivés, l'intensité des bandes J' reste inchangée.

1.4.2.- *Le pseudo-déplacement différentiel.* Une fois démontré que les soi-disantes bandes de Ham ne peuvent pas appartenir à une transition T_2-S_0 , il reste à expliquer les effets très compliqués du CCl_4 sur la structure des spectres électroniques du benzène. Le problème pourrait être résumé en quatre questions :

a) Pourquoi observe-t-on un déplacement différentiel des bandes J(J') vers le rouge toujours (sauf pour l'EPA), par rapport aux bandes A(B) en absorption et fluorescence ?

b) Pourquoi il n'y a pas d'effet notable, ni d'augmentation d'intensité, ni de déplacement (sauf pour la bande [0,0]) en phosphorescence ?

c) Pourquoi dans la solution d'EPA l'effet du CCl_4 est à peine remarquable ?

d) Pourquoi dans les matrices de MP et isopentane, l'intensité globale de luminescence est sensiblement diminuée par l'addition de CCl_4 , tandis que dans l'EPA elle est à peine changée ?

Fig. 7

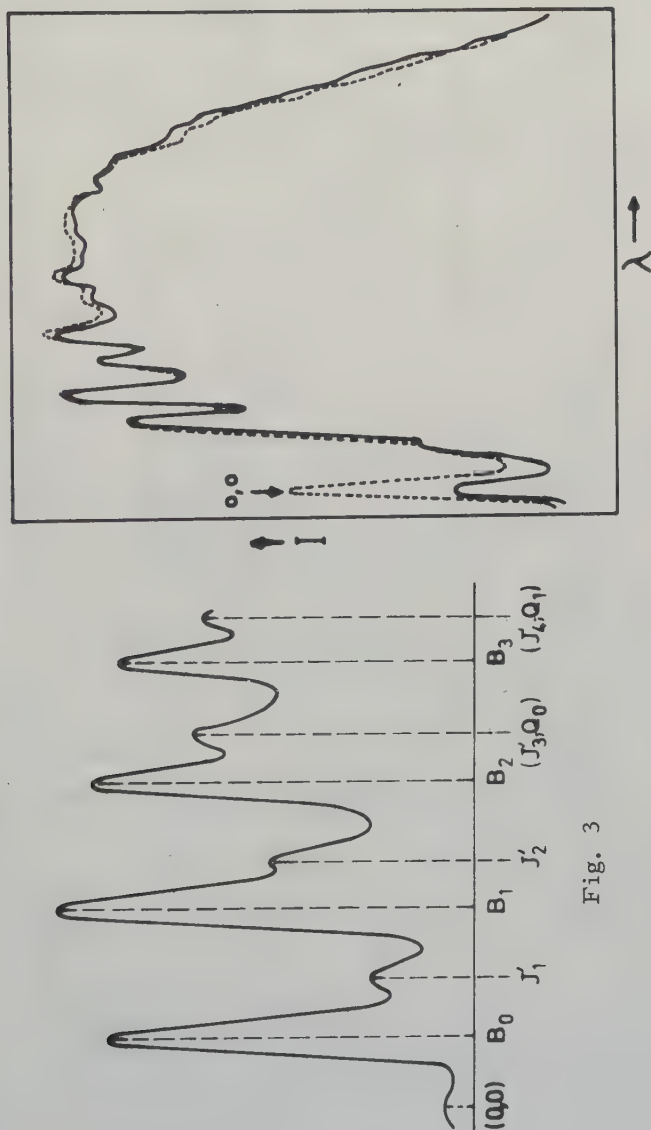


Fig. 3

Fig. 3 - Spectre typique de fluorescence du C_6H_6 en solution dans les matrices vitreuses à 77°K.

Fig. 7 - Effet du CCl_4 sur la phosphorescence du C_6H_6 en solution dans l'E. P. A.

— Sol. E. P. A.

---- Sol. E. P. A. + 7 % CCl_4

Fig. 10 - Addition (schématique) des spectres dans les matrices M. P. et CCl_4 pour donner le spectre dans la matrice-mélange (fluorescence).

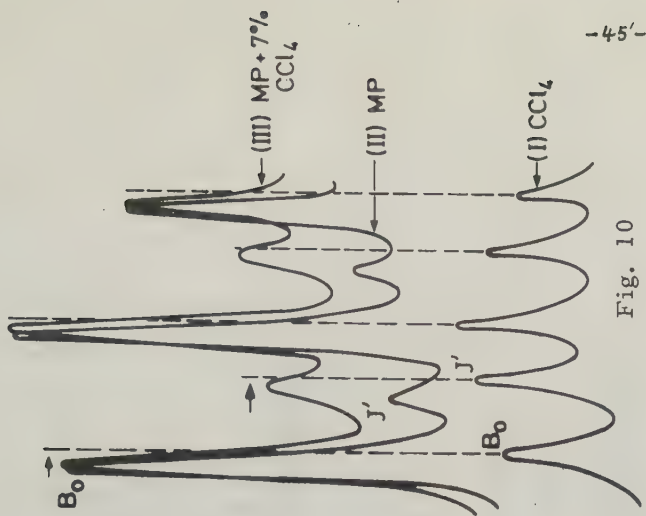


Fig. 10

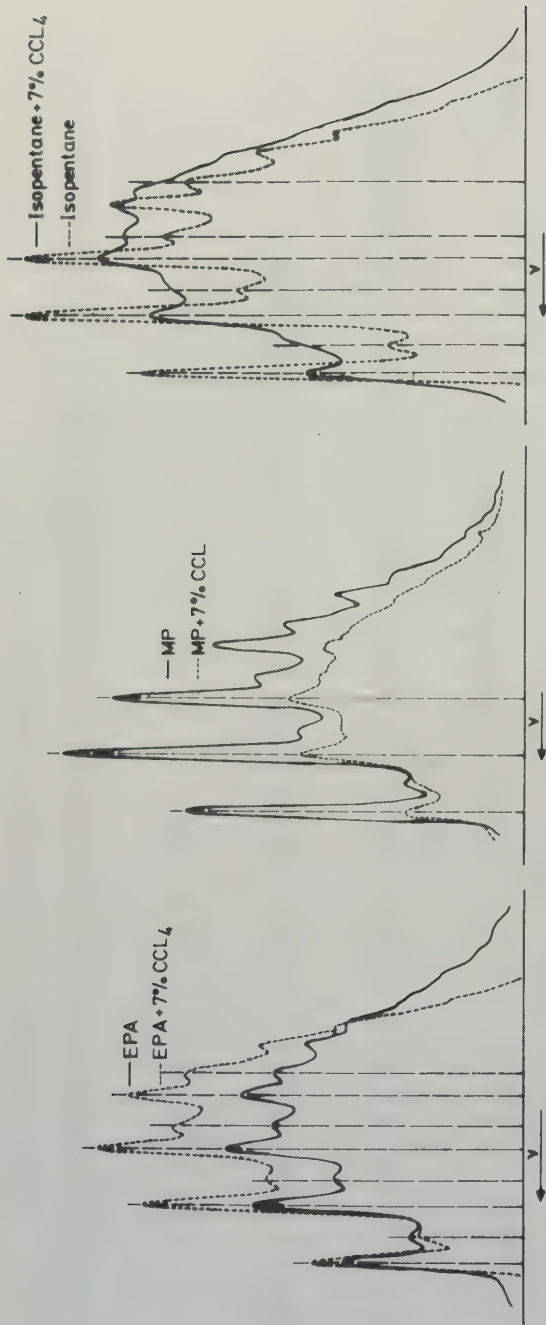


Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4 - Effet du CCl_4 sur la fluorescence du système Bz-E. P. A.

— Sol. E. P. A.

---- Sol. E. P. A. + 7% CCl_4

Fig. 5 - Effet du CCl_4 sur la fluorescence du système Bz-M. P.

— Sol. M. P.

---- Sol. M. P. + 7% CCl_4

Fig. 6 - Effet du CCl_4 sur la fluorescence du système Bz-Isopt.

— Sol. Isopt.

---- Sol. Isopt. + 7% CCl_4

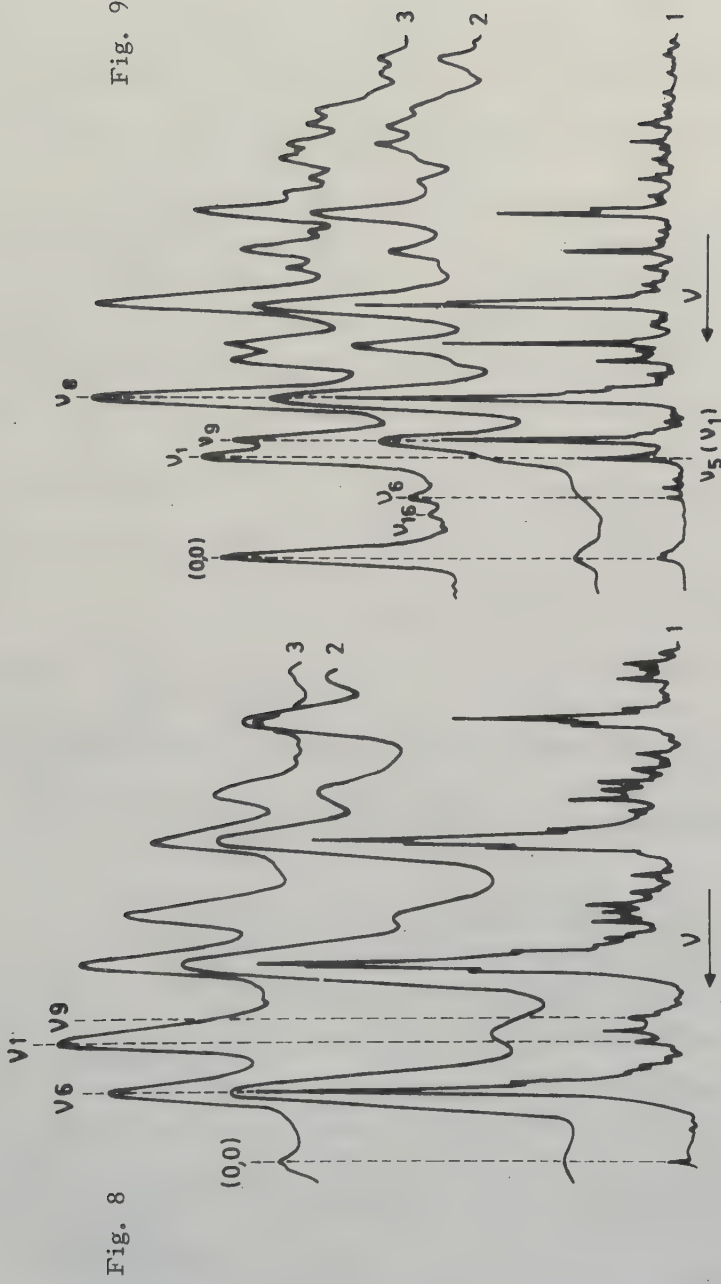


Fig. 8

Fig. 9

Fig. 8 - Spectre de fluorescence du benzène dans les matrices-type (★).

Fig. 9 - Spectre de phosphorescence du benzène dans les matrices-type (★).

(★) Les bandes de la progression "permise" : $0,0 - 6(e_{2g}) - 4x \quad \Gamma_{1g}$ (a_g), ont été amenées à coïncider pour éliminer le déplacement diélectrique (voir Tableau I, Chapitre II).

Pour répondre aux deux dernières questions, il faut attendre la seconde partie de ce chapitre où il est question du phénomène de la "photocoloration" du benzène en présence du CCl_4 ⁽²⁾.

La réponse aux questions a et b passe par la comparaison systématique des enregistrements photométriques des spectres électroniques du benzène (F et P) dans les trois matrices types : cyclohexane, vitreuse et CCl_4 pur (déjà étudiées au Chap.II). L'examen de la figure 8 montre, d'une part que, comme il a déjà été plusieurs fois répété, les spectres dans les matrices vitreuses forment l'enveloppe exacte de la structure vibronique des spectres observés dans la solution de cyclohexane (gaz orienté) ; d'autre part, nous voyons dans la matrice de CCl_4 comment la progression "interdite" $[0,0] - n \times \nu_1(a_{1g})$ devient prépondérante ; dans cette dernière matrice l'intervalle entre la bande $[0,0]$, premier membre de la progression, et le second membre est de 992 cm^{-1} (aux erreurs de mesure près - voir Chap.I) ; cependant l'intervalle entre $J_0[0,0]$ et J_1 dans la matrice vitreuse est supérieur à la fréquence de la vibration $\nu_1(a_{1g})$, ce qui prouverait que les maxima des bandes J sont la moyenne statistique des transitions vibroniques sousjacentes, visibles dans les spectres obtenus dans la matrice de cyclohexane.

Dans la phosphorescence, la transition $[0,0] - n \times \nu_1(a_{1g})$, très faible, apparaît comme un épaulement de la transition très intense $[0,0] - \nu_9(e_{2g}) - n \times \nu_1(a_{1g})$; dans la matrice de CCl_4 la progression interdite devient, comme en fluorescence, prépondérante ; on remarquera aussi comment le spectre dans la matrice vitreuse constitue l'enveloppe de celui observé dans la solution du cyclohexane (fig.9).

Ajoutons maintenant du CCl_4 dans la proportion de 7 % aux solutions de benzène dans les matrices de MP. Si l'on fait l'hypothèse, qui sera justifiée plus loin lors de l'étude de la "photocoloration", que le CCl_4 montre une grande affinité pour le benzène, nous aurons dans la solution deux centres émetteurs : l'un, provenant des molécules de C_6H_6 dans la "cavité MP" ; ces centres sont les plus nombreux (car la concentration de CCl_4 est relativement faible), donnant des bandes B intenses et des bandes J' très faibles ; l'autre, ce sont les molécules de benzène entourées de CCl_4 , donnant des bandes B et J' de la même intensité, et déplacées vers le rouge par rapport à celles du MP (voir tableau I, chap.II) ; ces centres sont les moins nombreux ; l'intensité globale du "spectre MP" sera nettement supérieure à celle du "spectre CCl_4 ", d'autant plus qu'il y a une partie des molécules de benzène entourée de CCl_4 .

dont la luminescence est éteinte par "photoionisation" (voir plus loin).

Le résultat de l'intégration des deux spectres par la plaque photographique est donnée sur la figure 10 : les bandes B du spectre (I) très faibles, par rapport aux bandes B du spectre (II), vont très peu influencer ces dernières, tandis que le poids des J'(I) est considérable en face des J'(II) ; la résultante de la somme sera un pseudo-déplacement et un renforcement des bandes J'(III) par rapport aux bandes B(III), comme il a été trouvé expérimentalement (voir fig.5 et 6). Maintenant nous pouvons expliquer l'allure de la courbe de la figure 2 qui donne le déplacement $\Delta\nu$ des bandes en fonction de la concentration de CCl_4 : à partir d'une concentration de l'ordre de 3 % de CCl_4 , la courbe monte brusquement comme si elle tendait vers un palier vertical : en effet cette valeur limite de $\Delta\nu$ est précisément celle du déplacement diélectrique dans le CCl_4 par rapport à celui dans le MP !

Dans notre hypothèse de deux types de centres émetteurs, l'absence apparente d'effet de CCl_4 (sauf pour la bande $[0,0]$) dans le spectre de phosphorescence peut être facilement expliqué. En considérant la figure 9 et en faisant les mêmes raisonnements que pour le cas de la fluorescence, on voit tout de suite que le "pseudo-déplacement sélectif" et l'augmentation d'intensité sont amortis (ou absorbés) par la très intense progression $[0,0] - \nu_9(e_{2g})$ qui suit immédiatement la progression interdite ; la bande $[0,0]$ étant isolée, c'est seulement sur elle que l'effet sera observé.

1.5.- LE "QUENCHING" TOTAL DE LA LUMINESCENCE

On a déjà fait remarquer (1.3.3) que l'addition de CCl_4 aux solutions vitreuses de benzène abaisse sensiblement l'intensité globale de la luminescence. Nous voudrions rapporter maintenant un résultat expérimental en étroite relation avec celui-ci et avec le phénomène de la "photoionisation", que l'on étudiera ensuite.

Nous avons fait les expériences suivantes :

a) Une solution de C_6H_6 dans le CCl_4 pur ($C \sim 10^{-3}$ M) a été "trempée" brutalement dans l'azote liquide et excitée ensuite avec la raie de résonance du Hg de λ 2537 Å.

b) La même solution a subi un "recuit" prolongé (voir Chap.I) pendant plusieurs heures avant de l'amener à 77°K ; ensuite elle a été excitée comme dans le cas précédent.

Les résultats de ces manipulations sont surprenants :

a') L'échantillon "trempé", au bout de 30' d'exposition donne les spectres déjà présentés (fig.8 et 9). Notons que l'intensité globale de ces spectres est à peine 1/3 de celle mesurée pour des solutions de benzène, à la même concentration, dans les matrices de Mp et pour le même temps de pose.

b') Pour l'échantillon "recuit", après 5 h d'exposition (spectro Hilger f/12 ; fente 50 μ ; plaque Ilford "fast blue") aucune trace de spectre n'est décelée sur la plaque, entre 2400 et 4600 Å (domaine de sensibilité de l'émulsion employée), si ce n'est que les raies du Hg provenant de la lampe d'excitation par diffusion sur les microcristaux de la matrice.

Pour comprendre ce phénomène, ainsi que les autres effets du CCl_4 , qui sont restés jusqu'ici sans réponse, il faut passer à l'étude de la "photoionisation".

2.- LA PHOTOIONISATION DU BENZENE EN MILIEU RIGIDE EN PRESENCE DE CCl_4

La photoionisation de molécules aromatiques dans des milieux rigides à l'aide d'une lumière dont l'énergie est considérablement en-dessous du potentiel d'ionisation en phase gazeuse, a été étudiée systématiquement pour la première fois par Lewis et col.⁽²⁶⁾. D'importants travaux ont été réalisés plus récemment⁽²⁷⁾ sur le même processus, mais dans chaque cas le soluté donneur d'électrons était une molécule aromatique hétéroatomique facilement oxydable.

Nous allons essayer de montrer comment une molécule aromatique telle que le benzène, dont le potentiel vertical d'ionisation en phase gazeuse est de 9,38 eV⁽²⁸⁾ peut subir une photoionisation avec de la lumière de 4,9 eV dans un milieu où le CCl_4 agit comme accepteur d'électrons.

2.1.- EXPERIENCES ET RESULTATS

2.1.1.- La "Photocoloration". Nous avons observé que les solutions de benzène ($C \sim 10^{-3}$ M) dans certaines matrices vitreuses, auxquelles on a

(*) Ce travail a été présenté dans un Congrès en 1963⁽²⁵⁾ ; mais il n'a jamais été publié in extenso, seulement une courte note a été présentée aux C.R. Acad.Sci. de la même année(2).

ajouté du CCl_4 ($\sim 7\%$ en volume) deviennent fortement colorées en rouge-bordeaux après irradiation à 77°K avec une lumière de $\lambda\ 2537\ \text{\AA}$ d'une lampe à vapeur de mercure (basse pression), préalablement filtrée par un verre "Corning 7919", afin de couper la raie du Hg de $\lambda\ 1830\ \text{\AA}$.

Pendant la période initiale d'irradiation (~ 2 minutes), le spectre d'absorption des centres colorés consiste en une bande large et asymétrique qui s'étend de 4400 à $5200\ \text{\AA}$, avec le maximum centré vers $4900 \pm 50\ \text{\AA}$. En augmentant le temps d'irradiation (jusqu'à 30 minutes) la tête, et le λ_{max} d'absorption restent inchangés, tandis que la bande s'étale graduellement vers le rouge jusqu'à $5800\ \text{\AA}$, après quoi le rendement de production des centres de couleur diminue avec le temps d'irradiation.

2.1.2. Le "Photo-blanchissage" et l'effet de la température.

Les solutions colorées, après irradiation avec la lumière blanche d'une lampe à filament de tungstène redeviennent incolores et le spectre d'absorption dans le proche UV est identique à celui qui présente la même solution non irradiée avec la raie de $\lambda\ 2537\ \text{\AA}$. Si la solution ainsi "blanchie" est de nouveau irradiée avec la lampe à Hg les centres de couleur réapparaissent ; l'expérience peut être recommencée plusieurs fois avec le même résultat.

Les centres de couleur disparaissent aussi par réchauffement de l'échantillon vers 90°K ; aucune luminescence n'a été observée lors du réchauffement si la solution, ainsi "blanchie" est refroidie jusqu'à 77°K et réirradiée avec la lampe à Hg, les centres de couleur, identiques, réapparaissent ; l'expérience peut être faite un grand nombre de fois avec la même réversibilité.

2.1.3.- *L'effet des solvants et des impuretés.* Nous avons étudié l'effet de différentes matrices sur le rendement de la photocoloration ; les résultats suivants sont à remarquer :

a) Dans l'EPA et dans l'éthanol, il n'y a pas de réaction.

b) Avec approximativement les mêmes doses de rayonnement, le rendement de formation des centres de couleur dans les solvants que voici augmente dans l'ordre donné :

Méthylcyclohexane > MP > Isopentane > 5% Ethanol + Méthylcyclohexane > 10% Ethanol + Méthylcyclohexane >> EPA $\approx$ Ethanol ≈ 0 .

La rigidité de ces matrices diminue du méthylcyclohexane jusqu'à l'isopentane pour augmenter ensuite jusqu'à l'éthanol, qui est le plus rigide.

Les derniers solvants présentent une certaine polarité, tandis que les premiers n'en ont pas. Il semble donc qu'il y ait deux facteurs qui jouent en sens inverse : la polarité (nous disons plutôt la présence du groupement -OH) et la rigidité.

Dans toutes ces expériences les solvants ont été spécialement purifiés dans le laboratoire. Avec du CCl_4 provenant de trois différentes sources et purifié par deux méthodes distinctes (voir Chap.I), les résultats sont identiques.

Des expériences faites avec différentes solutions de benzène sans CCl_4 donnent toujours des résultats négatifs. La photocoloration n'est pas non plus observée quant à la place du CCl_4 on emploie du CS_2 ou du chloroforme, impuretés les plus communes du CCl_4 . Il faut donc croire que la formation des centres de couleurs est reliée directement à la présence du CCl_4 .

2.1.4.- *L'effet des solutés.* Notons les faits suivants :

a) L'irradiation des solutions du CCl_4 dans le MP sans benzène ne donne pas la réaction de photocoloration.

b) La réaction est observée quand le benzène est substitué par : Hexa-deutérobenzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes.

c) La réaction n'est pas observée quand le soluté est : Chlorobenzène, Chlorobenzyle, Styrolène, Acide Benzoïque, Nitrobenzène.

d) La réaction n'est pas observée dans les solutions de phénol et d'aniline ; cependant si les hydrogènes des groupements fonctionnels -OH et $-\text{NH}_2$ sont bloqués par des groupements méthyles - anisole et diméthylaniline - la photocoloration réapparaît, quoique dans le dernier l'intensité de la coloration est faible. Les expériences d'irradiation des solutions d'aniline et diméthylaniline ont été faites avec une lampe Hg haute pression, la lumière étant convenablement filtrée pour couper le rayonnement de $\lambda > 2900 \text{ \AA}$, à l'objet d'exciter seulement dans le premier état excité de ces amines.

Il faut préciser que l'oxygène n'a aucun effet sur la réaction ; ceci a été vérifié en employant des solutions soigneusement dégazées sous vide d'une part, et d'autre part des solutions faites à l'air : les résultats sont identiques dans les deux cas.

2.1.5.- *La "Radio-coloration".* La formation de centres de couleurs très similaires, présentant une large bande d'absorption, avec

$\lambda_{\text{max}} = 4880 \text{ \AA}$, a été trouvée par Hamill et col.⁽²⁹⁾, lorsqu'ils irradient des solutions de CCl_4 dans le MP à 77°K par une source de cobalt radioactif. Ces centres disparaissent aussi par photo-blanchissage et par réchauffement. Nous avons répété ces expériences de radiolyse avec des solutions de CCl_4 dans le MP avec ou sans benzène ; dans les deux cas les centres de couleur sont observés. En outre les spectres d'absorption des solutions "photocolorées" (avec n'importe quel soluté de la classe b - paragraphe 2.1.4) avec ceux des solutions "radio-colorées" (avec ou sans benzène) et nous les avons trouvés identiques.

2.1.6.- *La Résonance Paramagnétique Electronique.* Des solutions dégazées de quelques composés aromatiques dans différents solvants irradiés par la raie du Hg de $\lambda \text{ 2537 \AA}$ ont été étudiées en RPE. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

	Soluté	Solvant	Réaction	Signal RPE
1)	Toluène	MP + 7% CCl_4	positive	positif
2)	M-Chlorotoluène	ib.	négative	positif (identique à 1)
3)	p-Xylène	ib.	positive	positif (différent de 1)
4)	Benzène	ib.	positive	positif (différent de 1 et 3)
5)	Benzène	Ethanol + 7% CCl_4	négative	positif (différent de 1, 3 et 4)

Tableau I - Résultats des expériences en RPE

A la vue de ce tableau, il est facile de conclure que les spectres RPE observés ne sont pas en rapport avec les centres colorés ; on peut donc dire que nos centres colorés ne donnent pas de signal RPE caractéristique, à moins que leur concentration ne soit inférieure au seuil de détection de l'appareil employé.

2.2.- DISCUSSION

D'après ces résultats expérimentaux, on peut conclure que les centres colorés formés lors de la photolyse et de la radiolyse sont identiques. Dans la photolyse, la présence de benzène (ou de certains de ses dérivés) est nécessaire pour la création des centres ; ce n'est pas nécessaire en radiolyse.

Enfin l'absence d'effet de solvant montre encore que les centres colorés sont reliés seulement au CCl_4 .

2.2.1.- *La nature des centres colorés.* Hamill et col.⁽²⁹⁾ ont suggéré que les centres "radiocolorés" étaient dûs à la présence des anions CCl_4^- formés par la capture des "électrons thermalisés" par le CCl_4 ^(*). Une autre interprétation possible serait l'existence des radicaux libres dans la solution photolysée, bien que les résultats en RPE réduisent de beaucoup cette possibilité ; cependant, considérons la. De ce que l'on vient de dire, la seule source possible des radicaux libres est le CCl_4 lui-même. Effectivement, dans la littérature, il est dit que des radicaux libres sont formés lorsqu'on irradie avec λ 2537 Å le benzène liquide en présence de faibles quantités de CCl_4 ⁽³³⁾. Les espèces radicalaires ou actives que l'on peut obtenir à partir du CCl_4 sont : $\text{CCl}_3^\bullet$, $\text{CCl}_2^\bullet$, $\text{CCl}^\bullet$, $\text{Cl}_3^\bullet$ et $\text{Cl}^\bullet$. Nos centres rouges ne peuvent pas être attribués à l'atome Cl, dont la première transition électronique se trouve dans l'ultraviolet lointain⁽³⁴⁾, non plus au radical $\text{CCl}^\bullet$ bien connu, et dont l'absorption se situe vers 2780 Å⁽³⁵⁾. Les spectres de CCl_2 , CCl_3 et Cl_3 ne sont pas connus ; cependant on peut examiner les spectres connus des composés isoélectroniques (par exemple CF_2 comparé à $\text{CCl}_2^\bullet$), et voir en même temps ce que la théorie simple d'orbitales moléculaires⁽³⁶⁾ prévoit pour les spectres de telles espèces ; on conclut que si les centres colorés, absorbant à 1,8 eV, étaient une de ces espèces radicalaire, il devrait y avoir une autre absorption beaucoup plus intense quelque part entre 1,8 et 4,7 eV. Or, une telle absorption n'est pas visible sur nos spectres.

Nous admettons donc que nous avons affaire avec des espèces ioniques, car l'ensemble des résultats, que ce soit l'énergie de la bande d'absorption, sa structure et son évolution en fonction du temps d'irradiation, le photoblanchissement, les effets de polarité ou de rigidité de la matrice, tout converge vers cette hypothèse^(**).

(*) Bien que plus tard⁽³⁰⁾, Hamill soit revenu sur cette hypothèse, en attribuant les centres colorés au cation CCl_3^+ , nous verrons le long de cette discussion que cette hypothèse n'est pas compatible avec nos résultats en photolyse.

(**) Hamill et col.⁽²⁹⁾ ont signalé que le rendement d'attachement d'électron par le naphthalène ou le biphenyle en solution vitreuse dans le tétrahydro-2-méthylfurane est sensiblement diminué par l'addition de CCl_4 à ces solutions, argument en faveur de notre hypothèse (et de la première de Hamill !).

Le choix des espèces ioniques piégées dans nos expériences est limité, par des considérations énergétiques, aux Cl^- et CCl_4^- . L'ion Cl^- en solution présente une forte absorption vers $1800 \text{ \AA}^{(37)}$ et sa structure électronique exclut d'autres absorptions dans le visible.

Il semble donc bien que les centres colorés soient dus à la formation, suivie de piégeage, des anions CCl_4^- , en accord avec la première attribution de Hamill⁽²⁹⁾.

2.2.2.- *Le mécanisme de formation des centres colorés.* La formation des ions CCl_4^- par photolyse avec un rayonnement de $\lambda \text{ } 2537 \text{ \AA}$ est quelque peu innatendue. La question qui se pose est : d'où viennent les électrons qui sont piégés par le CCl_4 ? Dans les expériences de radiolyse, il n'y a pas de difficulté à trouver des "électrons thermiques" susceptibles de s'attacher au CCl_4 .

Pour répondre à la question concernant l'origine des électrons dans les expériences de photolyse, il faut étudier le rôle qu'y joue le soluté aromatique. On a signalé que la photocoloration se produit seulement quand le radical substituant augmente la densité des électrons π du cycle aromatique (des substituants à "effet inductif" positif, dans le langage d'Ingold), sauf dans deux cas : le phénol et l'aniline ; des exceptions très significatives, comme l'on verra par la suite. La réaction n'est pas observée quand les solutés dérivé benzénique ont un radical substituant qui diminue la densité des électrons π ("effet inductif" négatif).

Ce comportement suggère la possibilité de formation d'un complexe entre le CCl_4 et le benzène (ou les dérivés substitués du benzène au cycle activé).

Plusieurs études ont montré que lors de la formation d'un complexe entre un donneur aromatique et un accepteur non aromatique, la valeur de la constante d'équilibre augmente en général quand on introduit dans le donneur aromatique des substituants qui augmentent la densité des électrons π du cycle. Il arrive aussi quelque fois que les effets d'activation sur le cycle sont dominés par des effets stériques défavorables⁽³⁸⁾.

On trouve dans la littérature de nombreux rapports⁽³⁹⁻⁴⁸⁾ concernant la formation de complexes dans des systèmes binaires composés de CCl_4 et de benzène ou de dérivés substitués du benzène à forte densité d'électrons π dans

le cycle^(*). La structure du complexe aromatique -CCl_4 n'est pas connue, mais il est fort probable que la liaison C-Cl tend à devenir perpendiculaire au plan du cycle aromatique, comme il a été démontré pour un système analogue, p-xylène- CBr_4 , à partir de déterminations de structure cristalline⁽⁴⁹⁾.

L'existence de ce complexe doit certainement être très sensible à l'orientation de la liaison C-Cl par rapport au noyau. Il est possible que dans le cas de l'aniline et du phénol, la formation préférentielle de liaison hydrogène, N-H...Cl et O-H...Cl ^(**) dévie la molécule de CCl_4 de l'orientation convenable par rapport au plan du cycle aromatique, ce qui semble être prouvé par le fait que, quand ces hydrogènes labiles des groupements fonctionnels, -OH et -NH_2 , sont bloqués par des groupements -CH_3 (anisol et N-diméthylaniline) la photocoloration réapparaît. Le rendement de formation des centres de couleur relativement faible observé dans le cas de la N-diméthylaniline pourrait indiquer que des effets stériques, dûs d'une part à l'inclinaison relative du plan $\text{N-(CH}_3)_2$ par rapport au plan du cycle, et d'autre part au grand volume effectif du substituants, empêcheraient l'association intime du CCl_4 et de l'aromatique lors du refroidissement de la solution à 77°K.

Sur ces mêmes bases pourrait être expliquée l'absence de photocoloration quand on emploie comme solvants des composés contenant des -OH (EPA, éthanol) ; en effet, la molécule de CCl_4 serait sollicitée par le solvant pour la formation de pont d'hydrogène et perdrait en conséquence son orientation adéquate par rapport au cycle aromatique.

Une fois qu'elle est admise, cette exigence initiale, à savoir l'existence dans la matrice vitreuse d'une intime association de l'aromatique (Ar) et du CCl_4 sous forme d'un complexe moléculaire, ayant la structure ci-dessus proposée, nous envisageons le mécanisme suivant pour la photoproduction des

(*) Tout récemment, Hamill⁽³¹⁾⁽³²⁾ est arrivé déjà au stade de penser que certainement des complexes de transfert de charge sont impliqués dans le phénomène des centres colorés, comme, il y a déjà longtemps de cela, nous l'avions proposé ; mais, inutile de chercher de références à notre travail ; cependant nous ne perdons pas l'espoir, car maintenant il pense que l'espèce responsable de la coloration n'est plus le CCl_3^+ , mais le CCl_4^+ , et de là au CCl_4^- , il n'y a qu'une affaire de signe !

(**) Nous n'avons pas trouvé dans la littérature des études concernant cette possibilité de formation des ponts d'hydrogène entre les alcools ou les amines et le CCl_4 .

ions, CCl_4^- :

L'absorption du photon de λ 2537 Å correspond à un saut vertical (Franck-Condon) vers le premier état électronique excité du complexe (qui se trouve normalement proche en énergie de l'état excité de l'aromatique non perturbé). Ensuite le système évolue par transition sans radiation vers un état de transfert de charge $\text{Ar}^+\text{CCl}_4^-$. Il faut maintenant montrer qu'un tel processus serait favorisé par l'association étroite $\text{Ar}''\text{CCl}_4$ à l'état fondamental, parce que la transition Franck-Condon arrive à un état excité de Ar' dont l'orbitale correspondant tend à "recouvrir" l'orbitale "accepteur", antiliant, σ^* , du CCl_4 , qui est très volumineux⁽⁵⁰⁾. La transition vers l'état de transfert de charge va aussi dépendre de la grandeur de ce recouvrement orbital. On voit donc que la séparation initiale $\text{Ar}''\text{CCl}_4$ à l'état fondamental va être un facteur très important (à cause du principe de Franck-Condon) dans la détermination de la grandeur de ce recouvrement, qui dépendra aussi de l'énergie de formation du complexe.

Nous poussons plus loin notre mécanisme en proposant le passage vers l'état de T-C par effet tunnel de l'électron, comme il l'a été déjà suggéré pour des situations analogues (par exemple dans la photoionisation de la N,N,N',N'-tétraméthyl-paraphénylène-diamine en solution vitreuse dans le 3-méthylpentane à 77°K^(27-f)).

Le dernier pas dans l'établissement de notre mécanisme consiste en la stabilisation du système par ionisation. Puisque le spectre des centres colorés est indépendant de la nature de Ar et même de sa présence (radiocoloration en l'absence d'aromatique) il faut admettre que les espèces chargées positivement n'affectent que très peu l'anion. Ceci implique que le transfert de l'électron est total et qu'ensuite les composants Ar^+ et CCl_4^- se séparent suffisamment pour que l'électron transféré soit essentiellement localisé sur l'anion devenu indépendant. Nous suggérons que cette séparation se fasse par le biais de la relaxation de la cage du solvant. Voyons comment :

Il est bien connu que le premier état singulet excité du benzène possède une symétrie plane hexagonale, comme l'état fondamental, mais le cycle carbonné est dilaté dans l'état S_1 par rapport à S_0 ($C-C = 1,435$ et $1,397$ Å respectivement), la distance carbone-hydrogène étant très peu modifiée ($C-H = 1,07$ et $1,08$ Å respectivement)⁽⁵¹⁾. Le nuage électronique occupe aussi un volume plus grand à l'état excité, "pénétrant" plus loin dans la cage environnante du solvant. Il arrive en conséquence qu'après la transition verticale, cette cage ne soit plus en situation d'équilibre. La relaxation complète

de la cage du solvant va certainement prendre un temps qui est plus long que la durée de vie radiative de l'état S_1 du benzène ($\sim 10^{-7}$ sec dans nos conditions expérimentales) ; bien que nous ne sachions rien de la durée de vie de l'état excité de transfert de charge, nous pensons que le piégeage de l'électron par l'accepteur est possible, car il n'est pas nécessaire que la relaxation de la cage soit complète. En effet une petite augmentation de la distance entre les éléments du complexe T-C, $Ar^+-CCl_4^-$ va réduire drastiquement les chances pour l'électron de retourner à nouveau vers Ar par effet tunnel, car le coefficient de transmission dépend exponentiellement de la distance⁽⁵²⁾.

Il est clair qu'une fois la relaxation de la cage du solvant accomplie, le "complexe séparé" ($Ar^+...CCl_4^-$) deviendra métastable, car la transition (radiative ou pas) vers l'état fondamental neutre va être maintenant fortement interdite à cause du principe de Franck-Condon.

2.2.3.- *L'effet de "Quenching"*. Il nous semble être en mesure maintenant de pouvoir expliquer certains effets de diminution de l'intensité globale de luminescence des solutions de benzène en présence de CCl_4 (§ 1.3.3), ainsi que le "quenching total" de la luminescence dans les solutions polycristallines "recuites" de benzène dans le CCl_4 (§ 1.5).

De cette étude sur la photocoloration, il ressort que la luminescence et la photoproduction des centres de couleur sont deux mécanismes concurrents dans la désactivation de l'excitation moléculaire.

Nous pensons que cette conclusion est concordante avec nos résultats expérimentaux. En effet, dans les solutions d'EPA et d'éthanol, l'intensité globale de luminescence n'est pas affectuée par l'addition de CCl_4 , or dans ces solutions, la réaction de photocoloration n'est pas observée. C'est le contraire qui arrive dans les solutions de MP et d'isopentane. Il y a aussi cohérence entre le mécanisme que nous proposons pour la réaction de photocoloration et notre hypothèse d'inhomogénéité dans les solutions montrant l'effet d'augmentation d'intensité et du pseudodéplacement différentiels (§ 1.4.2.) ; c'est-à-dire que dans les solutions d'EPA (pas de photocoloration et pas non plus d'effet notable de déplacement sélectif), le CCl_4 (parce que l'interaction $-OH...Cl$ semble être plus forte que l'interaction $Ar...Cl$) est vraisemblablement dispersé moléculairement dans la matrice, tandis que dans les solutions de MP et d'isopentane il est possible que, déjà en phase liquide, des agglomérats benzène- CCl_4 se forment avec une durée de vie moyenne suffisamment longue

pour que, lors du refroidissement brusque jusqu'à 77°K, la situation soit "quasiment piégée" ; nous aurons alors trois sortes de molécules de benzène :

a) Celles qui sont éloignées du CCl_4 ; elles donneront le spectre normal.

b) Celles entourées de CCl_4 , mais dont la "position non-adéquate", à cause de l'agitation thermique, a été figée lors du refroidissement brutal en cavité d'inclusion à dimensions multiples ; elles donneront le spectre typique Bz- CCl_4 .

L'addition de ces deux spectres est la cause de l'augmentation d'intensité et du déplacement sélectifs des bandes J'.

c) Celles qui ont formé le complexe Ar- CCl_4 , piégées ensuite par le refroidissement ; elles donneront la réaction de photoionisation.

Maintenant l'explication du "quenching total" (§ 1.5) est presque immédiate ; en effet, dans la solution de benzène dans le CCl_4 pur, lors de la trempe, il y a un certain nombre de molécules de benzène de la catégorie b (voir ci-dessus), on observe donc la luminescence typique. Dans l'autre cas, le recuit de la solution cristalline favorisera l'organisation énergétiquement la plus stable, les molécules de benzène ont de faibles chances d'échapper à la formation du complexe : la luminescence est complètement éteinte.

Tout ceci présente à notre avis une cohérence assez remarquable ; cependant, dans le tableau il y a un fait expérimentale discordant : les solutions de benzène dans le CCl_4 , recuites jusqu'à 77°K ne donnent pas de luminescence, mais elles ne sont pas colorées après irradiation ! On pourrait essayer d'expliquer ceci en disant que dans ces conditions d'expérience, l'électron transféré n'est pas piégé par une seule molécule de CCl_4 pour donner l'ion CCl_4^- (centre de couleur), mais qu'il est délocalisé sur tout le cristal, et qu'à un moment ou à un autre il sera piégé dans un défaut, où la profondeur du piège serait inférieure à l'énergie du spectre visible.

3.- CONCLUSIONS

Après cette étude, on peut penser que le malentendu sur les soi-disantes bandes de Ham vient de la complexité de l'effet du CCl_4 , qui, à son tour, est une conséquence de l'inhomogénéité des solutions.

Beaucoup d'auteurs se sont posés la question de savoir où le benzène "va chercher l'intensité" de cette progression interdite ; Kanda⁽⁵³⁾ et

Koyanagi⁽⁵⁴⁾ pensent qu'il y a "autoaugmentation", c'est-à-dire, que la perturbation du solvant, via les forces de dispersion, mélange l'état interdit avec des états permis de la molécule. De l'autre côté, Robinson⁽⁵⁵⁾ croit à une "hétéroaugmentation" : par un traitement basé sur la théorie des perturbations, il essaye de montrer comment une transition interdite (par symétrie dans ce cas) peut gagner en intensité par "emprunt" chez une transition permise des molécules environnantes perturbatrices.

De notre côté, nous pensons qu'il faudrait d'abord savoir si vraiment il y a augmentation d'intensité (d'après les mesures très soigneuses de Bayliss et Hulme⁽⁵⁶⁾ elle est très faible), ou si, encore une fois, on n'aurait pas la superposition de deux effets :

a) L'absorption de molécules de benzène de la classe b (§ 2.2.3), avec intensité globale inchangée, mais redistribuée parmi les deux progressions à cause de la perte de symétrie des fonctions d'onde électronique par effet de la cage d'inclusion, ainsi nous n'avons besoin "d'emprunter" nulle part,

b) et la superposition d'un fond continu fourni par les molécules de la classe C (§ 2.2.3) qui forment le complexe.

Ceci dit, nous pouvons présenter les conclusions de ce chapitre sous la forme des trois thèses :

4^{ème} THESE : Les soi-disantes bandes de Ham appartiennent à la transition ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ du benzène ; cette proposition a comme corollaire l'absence d'évidence expérimentale sur la situation de second état triplet de la molécule^(*).

5^{ème} THESE : Le benzène forme avec le CCl_4 un complexe moléculaire de transfert de charge à l'état excité.

6^{ème} THESE : L'absorption vers $5000 \overset{0}{\text{Å}}$ que présentent les solutions de benzène dans les matrices vitreuses d'hydrocarbures alifatiques, en présence de CCl_4 , est due à l'espèce ionique CCl_4^- .

(*) Les récents travaux de Colson et Bernstein⁽⁵⁷⁾ à ce sujet seront étudiés au chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.R.PLATT, J.Mol.Spectr., 9, 288 (1962)
- (2) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, C.R.Acad.Sci., 256, 1299 (1963)
- (3) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 61, 1636 (1964)
- (4) D.R.KEARNS, J.Chem.Phys., 36, 1608 (1962)
- (5) R.PARISER, J.Chem.Phys., 24, 250 (1956)
- (6) N.S.HAM, K.RUEDENBERG, J.Chem.Phys., 25, 1 (1956)
- (7) C.C.J.ROOTHAAN, R.S.MULLIKEN, J.Chem.Phys., 16, 118 (1948)
- (8) D.S.McCLURE, J.Chem.Phys., 17, 905 (1949)
- (9) M.KASHA, J.Chem.Phys., 20, 71 (1952)
- (10) A.C.PITTS, J.Chem.Phys., 18, 1416 (1950)
- (11) J.S.HAM, J.R.PLATT, H.McCONNEL, J.Chem.Phys., 19, 1301 (1951)
- (12) E.C.LIM, V.L.KOWALSKI, J.Chem.Phys., 36, 1729 (1962)
- (13) a) P.PESTEIL, A.ZMERLI, L.PESTEIL, Ann.Phys., 10, 1079 (1955)
C.R.Acad.Sci., 241, 29 (1955)
b) A.ZMERLI, C.R.Acad.Sci., 245, 517 (1957) - J.Chim.Phys., 56, 387 (1959)
- (14) J.S.HAM, J.Chem.Phys., 21, 756 (1953)
- (15) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, 4^{ème} Réunion Européenne de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, Italie (1959) ; Adv.Molec.Spectr., Pergamon, Oxford (1962), page 419
- (16) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, F.DELMAS, J.Mol.Spectr., 7, 304 (1961)
- (17) F.DELMAS, Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Paris (1960)
- (18) E.CLEMENTI, J.Mol.Spectr., 6, 497 (1961)
- (19) H.TSUBOMURA, R.P.LANG, J.Chem.Phys., 36, 2155 (1962)
- (20) Y.KANDA, Y.GONDO, R.SHIMADA, Spectrochim.Acta, 17, 424 (1961)
- (21) F.M.GARFORTH, C.K.INGOLD, J.Chem.Soc., 1948, 433
- (22) G.N.LEWIS, M.KASHA, J.Am.Chem.Soc., 66, 2100 (1944)

- (23) H.SHULL, J.Chem.Phys., 17, 293 (1949)
- (24) P.P.DIKUN, B.Ya.SVESHNIKOV, J.Exp.Theor.Phys., 19, 1000 (1949)
- (25) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, "Symposium on Photochemistry", Université de Rochester, New York, (Mars 1963)
- (26) a) G.N.LEWIS, D.LIPKIN, J.A.C.S., 64, 2801 (1942)
b) G.N.LEWIS, J.BIGEISEN, J.A.C.S., 65, 520 (1943) - *ibid*, 2419 - *ibid*, 2424
- (27) a) H.LINSCHITZ, G.M.BERRY, D.SCHWEITZER, J.A.C.S., 76, 5833 (1954)
b) H.LINSCHITZ, J.RENNERT, T.M.KORN, J.A.C.S., 76, 5839 (1954)
c) A.C.ALBRECHT, W.T.SIMPSON, J.A.C.S., 77, 4454 (1955)
d) A.C.ALBRECHT, M.E.GREEN, J.C.P., 31, 261 (1959)
e) A.C.ALBRECHT, J.A.C.S., 82, 3813 (1960)
f) W.C.MEYER, A.C.ALBRECHT, J.Phys.Chem., 66, 1168 (1962)
g) E.DOLAN, A.C.ALBRECHT, J.C.P., 37, 1149 (1962)
h) A.H.KALANTAR, A.C.ALBRECHT, J.Phys.Chem., 66, 2279 (1962)
i) E.C.LIM, G.W.SWENSON, J.C.P., 38, 118 (1962)
- (28) M.E.WACKS, V.H.DIBELER, J.Chem.Phys., 31, 1557 (1959)
M.E.WACKS, *ibid*, 41, 1661 (1964)
- (29) a) P.S.RAO, J.R.NASH, J.P.GUARINO, M.R.RONAYNE, W.H.HAMILL, J.A.C.S., 84, 500 (1962)
b) J.P.GUARINO, M.R.RONAYNE, W.H.HAMILL, Rad.Res., 17, 379 (1962)
- (30) J.P.GUARINO, W.H.HAMILL, J.A.C.S., 86, 777 (1964)
- (31) P.W.F.LOUWRIER, W.H.HAMILL, J.Phys.Chem., 73, 1702 (1969)
- (32) P.W.F.LOUWRIER, W.H.HAMILL, J.Phys.Chem., 73, 1707 (1969)
- (33) G.K.OSTER, H.P.KALLMANN, Nature, 194, 1033 (1962)
- (34) C.E.MOORE, "Atomic Energy Levels", Vol.I, NBS, Wash.D.C. (1949)
- (35) J.P.SIMONS, A.J.YARWOOD, Trans.Farad.Soc., 57, 2167 (1961)
- (36) A.D.WALSH, J.Chem.Soc., 1953, 2260, *ibid*, 2331
- (37) G.SCHEIBE, Z.Phys.Chem., B5, 355 (1929)
- (38) L.J.ANDREWS, Chem.Rev., 54, 713 (1954)
- (39) N.S.RAO, S.K.K.JAKTAR, Quart.J.Ind.Inst.Sci., 5, 65 (1942); 6, 1 (1943)
- (40) J.F.G.HICKS, J.G.HOOLEY, G.C.STEPHENSON, J.A.C.S., 66, 1064 (1944)

- (41) A.F.KAPUSTINSKII, S.I.DRAKIN, Izvst.Akad.Nauk (SSSR), 233 (1950)
 - (42) C.J.EGAN, R.V.LUTHY, Ind.Eng.Chem., 47, 250 (1955)
 - (43) R.P.RASTOGI, R.K.NIGAM, Transt.Far.Soc., 55, 2005 (1959)
 - (44) J.R.GOATES, R.J.SULLIVAN, J.B.OTT, J.Phys.Chem., 63, 589 (1959)
 - (45) J.B.OTT, J.R.GOATES, A.H.BUDGE, J.Phys.Chem., 66, 1387 (1962)
 - (46) R.ANDERSON, J.M.PRAUSTNITZ, J.C.P., 39, 1225 (1963)
 - (47) R.F.WEIMAR, J.M.PRAUSTNITZ, J.C.P., 42, 3643 (1965)
 - (48) G.W.CHANTRY, H.A.GEBBIE, H.N.MIRZA, Spectrochim.Acta, 23A, 2749 (1967)
 - (49) F.J.STRIETER, D.H.TEMPLETON, J.C.P., 37, 161 (1962)
 - (50) R.S.MULLIKEN, Rec.Trav.Chim., 75, 845 (1956)
 - (51) J.H.CALLOMON, T.M.DUNN, I.M.MILLS, Phil.Trans.Roy.Soc. (London), A259, 499 (1966)
 - (52) R.J.MARCUS, B.J.ZWOLINSKI, H.EYRING, J.Phys.Chem., 58, 432 (1954)
 - (53) M.KOYANAGI, Y.KANDA, Spectrochim.Acta, 20, 993 (1964)
 - (54) M.KOYANAGI, J.Mol.Spectr., 25, 273 (1968)
 - (55) G.W.ROBINSON, J.C.P., 46, 572 (1967)
 - (56) W.S.BAYLISS, L.HULME, Aust.J.Chem., 6, 257 (1953)
 - (57) a) S.D.COLSON, E.R.BERNSTEIN, J.C.P., 43, 2661 (1965)
b) E.R.BERNSTEIN, S.D.COLSON, J.C.P., 45, 3873 (1966)
-

C H A P I T R E I V

L'EFFET D'OXYGENE ET DES CAS OCCLUS

L'examen de cette question est important en ce qui concerne le problème des états triplets du benzène, car l'oxygène a été très employé pour provoquer des augmentations des intensités d'absorption des bandes ordinairement attribuées à des transitions T-S. Nous allons étudier d'abord l'effet d' O_2 dans les milieux fluides en rapport surtout avec le système des bandes d'absorption du benzène situé dans la région de $3400 \text{ \AA}$, et que l'on relie à la transition T_1-S_0 (T_1 étant l'état phosphorescent ou premier état triplet et dont la détermination de sa géométrie est un des thèmes centraux de ce mémoire). Dans la seconde partie de ce chapitre on regardera l'effet d'oxygène dans les milieux plus condensés, notamment dans les solutions vitreuses et dans le cristal de benzène ; cet effet sera comparé à celui que l'azote exerce dans les mêmes conditions expérimentales.

1.- L'EFFET D'OXYGENE DANS LES MILIEUX FLUIDES

1.1.- LES DONNEES EXPERIMENTALES

1.1.1.- *L'absorption dans la région de $2650 \text{ \AA}$.* Evans⁽¹⁾ en 1953 avait trouvé que la présence d'oxygène augmentait l'intensité d'absorption de la transition bien connue du benzène ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$. Le même résultat est obtenu plus tard par Munck et Scott⁽²⁾. Lim et al.⁽³⁾ ont étudié l'absorption du benzène dans le liquide pur, en solution dans le CCl_4 et dans la vapeur sous pression d'oxygène (~ 70 atms.) ; dans les trois cas, il y a une très nette augmentation de l'intensité d'absorption. Cette absorption supplémentaire se présente sous la forme d'une large bande qui débute vers $2920 \text{ \AA}$ et dont le maximum se trouve en dehors de la limite expérimentale de leur appareil (malgré cela ils donnent la valeur appréciée de $2215 \text{ \AA}$). En outre ils mesurent l'absorbance de la solution en fonction de la concentration de benzène d'une part, et de la pression d' O_2 d'autre part ; le rapport est linéaire dans les deux cas. Ils concluent que l'absorption est due à l'interaction de transfert

de charge induite lors des collisions au hasard entre le benzène et l' O_2 (*).

1.1.2.- L'absorption dans la région de 3400 Å. Encore une fois Evans⁽⁵⁾ découvre que l'absorption, très faible, que le benzène liquide montre dans la région spectrale de 3400 Å(**) disparaissait complètement quand on fait barboter de l'azote à travers le liquide pendant un temps suffisamment long. Si maintenant le liquide est saturé d'oxygène l'absorption réapparaît

beaucoup plus intense (voir fig.1). Nous avons retrouvé le même résultat⁽⁶⁾ : les quatre bandes larges que l'on observe vers 3400, 3300, 3200 et 3100 Å sont renforcées en intensité par un facteur 5 environ sous l'effet de l'oxygène. Le NO (molécule aussi paramagnétique) montre en effet que si la solution saturante de NO dans le benzène est irradiée pendant 2 h avec une lumière de λ 2900-3660 Å, une bande d'absorption très intense et non structurée apparaît dans la région spectrale qui nous concerne. L'analyse de l'échantillon confirme qu'un produit d'addition s'est formé par photolyse (la quinone-dioxime (voir fig.2)).

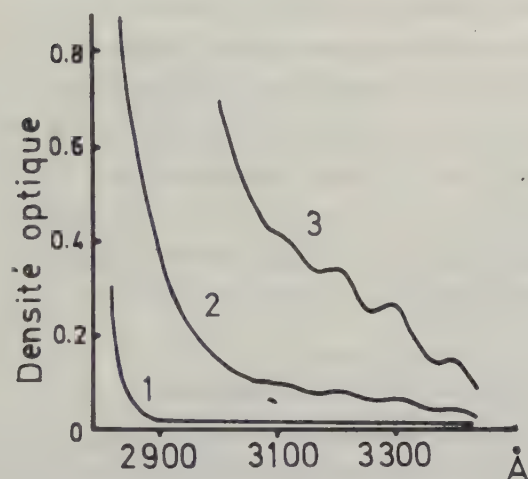


Fig.1- Absorption du benzène liquide

- 1) saturé avec N_2
2) saturé avec Air
3) saturé avec O_2
(d'après Evans⁽⁵⁾).

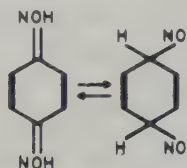


Fig.2- Quinone-dioxime (équilibre quinone-énole)

1.2.- L'HYPOTHESE DU RENFORCEMENT DU COUPLAGE SPIN-ORbite

Evans remarquait⁽⁷⁾ que ce spectre d'absorption était comme "l'image dans un miroir spectroscopique" du spectre d'émission de la phosphorescence⁽⁹⁾ qui est la transition inverse. Plus loin nous

(*) Il faut dire qu'Evans⁽¹⁾ avait déjà parlé de la possibilité de formation d'un complexe de transfert de charge⁽⁴⁾ non stable formé lors d'une collision. Quand Lim et al⁽³⁾ ont publié leur travail, Mulliken avait déjà fait la théorie, dont on parlera plus loin ; nous les avons séparés pour les besoins de notre exposé.

(**) Ce fut réellement Sklar⁽⁵⁾ le premier qui observa cette absorption à travers 20 cm de benzène liquide.

essayerons de montrer que cette remarque n'a pas de fondement expérimental solide.

Cet auteur émet donc l'hypothèse que les bandes observées appartiennent à la transition $T_1 \rightarrow S_0$ du benzène, la probabilité de transition étant augmentée par un renforcement du couplage spin-orbite dû à l'action du champ magnétique inhomogène de la molécule d' O_2 (paramagnétique).

Cependant des perturbations magnétiques de ce type là avaient déjà été observées par Yuster et Weissman⁽¹⁰⁾ ; ils avaient remarqué que la durée de vie de phosphorescence du complexe gadolinium-dibenzoïlméthane était environ 50 fois plus faible que celle que l'on s'attendrait à trouver par comparaison avec la durée de vie de phosphorescence des complexes équivalents formés avec le lanthane et le lutétium, dont les moments magnétiques sont beaucoup plus faibles. Et, effectivement 10 années plus tard, Porter et al., dans un travail systématique⁽¹¹⁾ montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre le moment magnétique d'un ion d'un métal de transition et son efficacité de "quenching" de la phosphorescence d'une molécule aromatique.

Evans lui-même avait déjà compris ces difficultés⁽⁵⁾ et songeait à la possibilité de formation de complexes faibles, (de collision, avance-t-il) entre l'aromatique et l' O_2 ⁽¹⁾, mais il estime que l'effet du complexe, à lui tout seul, ne pouvait pas expliquer une augmentation si appréciable de la probabilité de transition $T_1 \rightarrow S_0$; il pense donc qu'il s'agit bien d'un effet sur le couplage spin-orbite.

1.3.- L'HYPOTHESE DU COMPLEXE DE TRANSFERT DE CHARGE

En même temps et indépendamment, Hoijsink⁽¹²⁾, Mulliken⁽¹³⁾ et Murrell⁽¹⁴⁾ abordent ce problème par le calcul théorique et arrivent à la conclusion que l'effet sur le couplage spin-orbite n'explique pas l'augmentation d'intensité observée.

Hoijsink⁽¹²⁾ montre que les transitions T-S peuvent acquérir une probabilité de transition finie par interaction d'échange entre la molécule absorbante (M) et la molécule perturbatrice (P) paramagnétique ; il s'agit donc d'un complexe covalent, la liaison P-M étant très faible. Dijkgraaf⁽¹⁵⁾ rapporte la valeur de $K = 0,6$ à $24^\circ C$; c'est-à-dire un peu plus faible que la valeur de KT ; c'est donc un complexe de collision (il nous semble que là dessus tout le monde soit d'accord !).

D'après Hoijtink la perturbation mélange directement les états excités du benzène, et ses calculs ne montrent aucune relation quantitative entre le moment paramagnétique de P et la force d'oscillateur des transitions T-S (se rappeler des travaux de Porter⁽¹¹⁾).

Mulliken et al.⁽¹³⁾ font des expériences qui confirment l'existence d'une absorption supplémentaire dans les composés organiques quand on y fait barbotter de l'oxygène. Ils constatent en outre que plus le potentiel d'ionisation de la molécule organique est petit, plus la longueur d'onde d'absorption induite est grande. Ceci les conduit à proposer un mécanisme de transfert de charge pour expliquer cette absorption induite ; ce mécanisme n'exige pas la formation d'un complexe stable.

On établit, dans leur théorie, les fonctions d'onde électronique pour plusieurs états excités du couple O_2 -Donneur, y compris les états de transfert de charge ; on calcule ensuite les éléments de matrice de l'hamiltonien qui exprime l'interaction entre ces états.

De leurs calculs il ressort que l'interaction de transfert de charge entre l' O_2 et le donneur peut conduire à une absorption vers ces états de transfert de charge ; ces états T-C "emprunteraient" de l'intensité aux états singulets excités permis du donneur. Les états T-C ainsi "activés par emprunt" peuvent, à leur tour, interagir avec les états triplets du donneur (car ils sont plus près de ces derniers que les états singulets permis), et augmenter en conséquence la probabilité des transitions T-S.

Ces auteurs établissent un diagramme comme celui de la figure 3. Les fonctions d'onde électroniques du couple O_2 -D sont obtenues en faisant le produit des fonctions d'onde des éléments qui le composent. L'état fondamental du complexe résulte ainsi être un état triplet (3A). L'état triplet du donneur (3E) éclate en trois composants dans le complexe, 1F , 3F et 5F ; on a aussi deux états TC (un singulet et un triplet).

Maintenant la transition $^3B_{1u} - ^1A_{1g}$ du benzène, dans la molécule isolée, devient $^3F - ^3A$ dans le complexe ; il n'y a donc plus d'interdiction par changement de multiplicité. D'autre part l'état 3F peut "emprunter" de l'intensité à l'état 3TC . Le résultat du calcul d'intensité de l'absorption $T_1 + S_0$ s'accorde assez bien avec les mesures expérimentales.

J.N.Murrell, arrive, par des calculs assez semblables, aux mêmes résultats. Mais en outre, cet auteur se pose une question très pertinente : la molécule paramagnétique qui change l'intensité d'absorption de la bande T-S, change-t-elle aussi son énergie ?

A l'aide de la théorie des perturbations, il calcule la variation en énergie de la transition en fonction du gain d'intensité provoqué par le mélange des fonctions d'onde du donneur et de l'accepteur. Prenant comme base les résultats expérimentaux d'Evans⁽⁷⁾, il trouve la valeur de $\Delta E \approx -7 \text{ cm}^{-1}$. Cette conclusion (pas de déplacement notable) est très importante pour éclairer la discussion qui suivra. Aussi faudrait-il se rappeler qu'aucun de ces auteurs n'a mis en doute que les bandes observées appartiennent réellement à la transition T_1-S_0 du benzène.

1.4.- LES TENTATIVES D'ANALYSE DE L'ABSORPTION T_1-S_0 DANS LA VAPEUR DE C_6H_6 SOUS PRESSION D' O_2

Grabowska⁽¹⁶⁾ et King et Pennington⁽¹⁷⁾ ont étudié l'absorption du benzène en phase vapeur sous pression d'oxygène ; dans le premier travail il y a des données seulement pour une pression élevée d' O_2 (130 Atms.) ; dans le second, un spectre d'absorption est montré pour une pression d' O_2 de 2 Atms., avec une longueur d'absorption effective de 400 m (cuve à réflexions multiples).

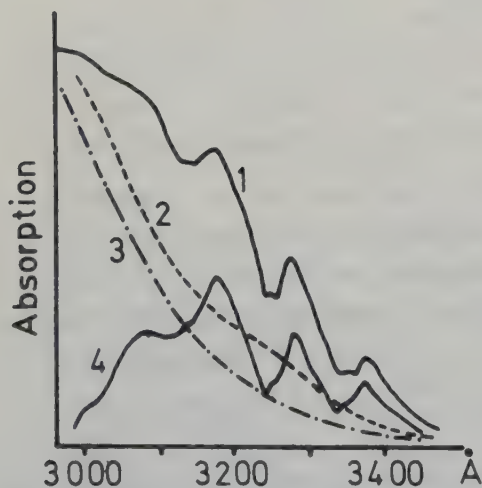


Fig.4- Absorption du C_6H_6 sous 140 Atms. d' O_2
 1.-Spectre observé
 2.-Queue de l'absorption S_1-S_0
 3.-Spectre 1 - Spectre 2 (calculé par nous)
 (d'après King et al⁽¹⁷⁾).

Les deux travaux à haute pression donnent sensiblement les mêmes résultats : une série des bandes très larges^(*) ; le maximum de la première se trouve vers 29516 cm^{-1} ; c'est une bande relativement intense par rapport aux autres membres de la suite (voir fig.4) ; la séparation entre les maxima commence par 856 cm^{-1} et va en augmentant avec la fréquence. La substitution de C_6H_6 par C_6D_6 , déplace les maxima vers le bleu de quelques 174 cm^{-1} .

(*) Nous avons apprécié sur les enregistrements donnés⁽¹⁷⁾ une largeur de bande de l'ordre de 500 cm^{-1} ; les auteurs estiment une largeur de $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre d'absorption à faible pression d'oxygène présente une suite de bandes plus faibles intercalées entre les bandes plus intenses ; la première se trouve vers 29760 cm^{-1} et la distance entre elles semble diminuer en augmentant la fréquence (au contraire des bandes intenses ; malheureusement on ne peut pas confirmer cette tendance car ils mesurent seulement deux intervalles ; voir tableau I, réf.(17)).

Ces auteurs⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ attribuent la suite des bandes intenses observées à la progression $[0,0] + n \times \nu_1(a_{1g})$ de la transition T_1-S_0 du benzène. King et al⁽¹⁷⁾ expliquent l'apparition de la bande $[0,0]$ avec une intensité relativement très grande à cause de la distortion quinoïde de l'état triplet du benzène par effet pseudo-Jahn-Teller dû à l'interaction entre cet état $^3B_{1u}$ et un état proche dégénéré $^3E_{1u}$ (nous laisserons la discussion approfondie de cette question, ainsi que les références adéquates pour la seconde partie de ce mémoire au moment de voir ce problème de la géométrie de cet état T_1). Le fait de trouver dans la progression des bandes intenses une anharmonicité négative (les niveaux d'énergie au lieu de se resserrer avec n , se séparent davantage) est un argument aussi en faveur de cette distorsion de l'état triplet.

1.5.- DISCUSSION

En ce qui concerne l'hypothèse de renforcement du couplage spin-orbite, après les travaux de Porter⁽¹¹⁾ et les calculs des théoriciens⁽¹²⁻¹⁴⁾, il nous semble qu'elle est insoutenable.

Cependant, comme nous l'avions déjà fait remarquer plus haut, tous les auteurs sont d'accord pour penser que le spectre observé est bel et bien celui de la transition T_1-S_0 , que l'intensité soit "empruntée" directement aux états excités de la molécule par interaction covalente avec O_2 (Hoiijtink), ou qu'elle vienne de l'interaction avec un état de transfert de charge (Mulliken-Murrell).

Mais nous nous posons maintenant la question suivante : dans quelle mesure y-a-t-il une correspondance entre le spectre d'absorption de King⁽¹⁷⁾ et Grabowska⁽¹⁶⁾ et les spectres de phosphorescence que nous avons présentés aux chapitres II et III ? Autrement dit, ce spectre d'absorption est-il l'"image dans le miroir spectroscopique" de la phosphorescence, comme l'affirme Evans⁽⁵⁾ ?

Examinons de plus près la question du point de vue de la structure des spectres et de celui de l'énergie de la transition :

1.5.1.- *La structure vibronique.* L'absorption⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ est composée fondamentalement d'une seule progression intense (relativement) que l'on attribue à la progression totalement symétrique : $[0,0] + n \times \nu_1(a_{1g})$; $[\nu_1 \approx 856 \text{ cm}^{-1}]$.

La phosphorescence est composée (voir la seconde partie) de trois progressions principales, par ordre d'intensité :

- (1) $[0,0] - \nu_8(e_{2g}) - n \times \nu_1(a_{1g})$; $[\nu_8 = 1596 \text{ cm}^{-1}]$
- (2) $[0,0] - \nu_9(e_{2g}) - n \times \nu_1(a_{1g})$; $[\nu_9 = 1174 \text{ cm}^{-1}]$
- (3) $[0,0] - \nu_5(b_{2g}) - n \times \nu_1(a_{1g})$; $[\nu_5 = 990 \text{ cm}^{-1}]$

La progression totalement symétrique, qui apparaît par effet de matrice (voir chapitre II) est très faible ; la bande $[0,0]$, premier membre, est aussi très faible. Ceci est exact dans toutes les matrices, sauf dans celle du CCl_4 , où la perte de symétrie des fonctions d'onde électroniques du benzène est très grande et, où, même la planarité de la molécule est perdue (apparition de vibrations hors le plan). Dans cette matrice la progression totalement symétrique est très intense, mais les deux autres progressions, où interviennent les vibrations de la classe E_{2g} (ν_8 et ν_9), continuent à être très intenses. C'est-à-dire que, malgré la très importante perturbation de la matrice, la transition ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ tire encore la plus grande partie de son intensité par effet Herzberg-Teller (voir seconde partie). Or, ceci n'est pas le cas dans l'absorption, d'après l'analyse de King⁽¹⁷⁾ et Grabowska⁽¹⁶⁾.

Nous pouvons donc conclure que le spectre d'absorption trouvé dans le système benzène-oxygène n'est pas l'image dans le "miroir spectroscopique" du spectre de phosphorescence trouvé dans les matrices rigides, que celles-ci soient cristallines ou vitreuses.

1.5.2.- *L'énergie de la transition.* La première bande du spectre d'absorption de la vapeur de benzène sous pression d'oxygène se place à 29516 cm^{-1} ⁽¹⁷⁾. Elle est attribuée à la transition purement électronique $[0,0]$ ⁽¹⁷⁾⁽¹⁶⁾. Ils appuient cette attribution par la bonne correspondance entre cette valeur et la fréquence de la bande $[0,0]$ de l'émission de la phosphorescence dans les matrices rigides. Nous allons montrer maintenant comment cette "bonne correspondance" se tourne en argument contre l'attribution ci-dessus mentionnée.

Il faut se rappeler des faits suivants :

TABLEAU I - Fréquences de la bande $[0, 0]$ en fluorescence et phosphorescence dans les différentes matrices.

Matrice	Fluoresc. [0, 0] cm^{-1}	Phosphor. [0, 0] cm^{-1}	$\Delta F_{(\text{cm}^{-1})}$	$\Delta P_{(\text{cm}^{-1})}$	$\Delta P - \Delta F$
Vapeur	38.090	[X]	-376	[Y]	
Cyclohex. (BT) ⁽¹⁾	37.714	29.440	[0]	[0]	
Cyclohex. (HTT) ⁽¹⁾	37.795	29.499	- 81	-59	+22
C_6D_6 ⁽²⁾	37.853	29.658	-139	-218	-79
EPA	37.818	29.477	-104	-37	+67
MP (¹ / ₁)	37.777	29.420	- 63	+20	+83
Ethanol + Ether	37.827	29.510	-113	-70	+43
Ethanol ⁽³⁾	37.780	29.510	- 66	-70	- 4
CCl_4	37.610	29.347	+104	+93	-11
Argon ⁽⁴⁾	37.980	29.670	-266	-230	+36

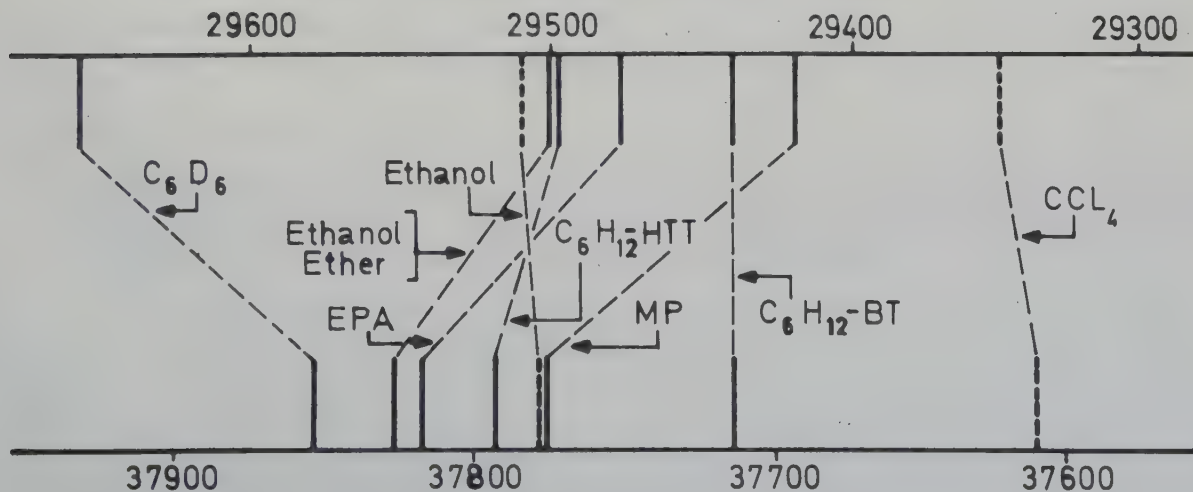
(1) BT = forme "basse température". HTT = forme "haute température trempée" (voir chapitre V)

(2) D'après E. R. Bernstein et al., J. C. P. 48, 4632 (1968).

(3) D'après T. V. Ivanova et al., Opt. i Spektr., 11, 598 (1961).

(4) D'après Y. Diamant et al., J. Mol. Spectr., 18, 158 (1965).

Fig. 5 - Représentation graphique du tableau I.



a) Par règle générale, les spectres électroniques des molécules aromatiques en solution dans les matrices rigides montrent un déplacement (voir Chap.II) vers le rouge, par rapport au spectre de la vapeur, à cause des forces de dispersion (déplacement diélectrique).

b) Oksengorn (voir Chap.II et réfs. qui s'y rattachent) a montré que les gaz étrangers ajoutés à la vapeur de la molécule (en l'occurrence le benzène) ne déplacent pas ses bandes d'absorption singulet-singulet jusqu'à des pressions de 1500 Atms.

c) Les résultats de King⁽¹⁷⁾ confirment ce qui vient d'être dit en b : la position des maxima d'absorption est la même à 2 Atms. qu'à 140 Atms. d'O₂.

d) On montre par le calcul⁽¹⁴⁾ que, dans le cas d'une interaction de transfert de charge, l'O₂ ne doit pas changer d'une façon notable l'énergie de la transition T₁-S₀.

Dans l'hypothèse que ces bandes en question correspondent à la transition T₁+S₀, on devait donc s'attendre à trouver qu'elles n'étaient pas déplacées par rapport aux positions qu'elles auraient pour la molécule libre, non perturbée.

Regardons maintenant le tableau I, où sont données les valeurs de la fréquence de la transition purement électronique en fluorescence et phosphorescence du benzène dans différentes matrices. Nous avons pris comme référence les valeurs trouvées dans la matrice de cyclohexane. On y constate tout d'abord l'existence d'un effet diélectrique (comme il fallait s'y attendre), fonction du solvant, sur la transition de phosphorescence, déplacement qui semble être du même ordre de grandeur que celui de la fluorescence. Ce déplacement pourrait être estimé entre 300 et 400 cm⁻¹ pour la matrice de cyclohexane (BT). L'origine électronique de la transition en phase vapeur doit nécessairement se situer entre 29740 et 29840 cm⁻¹. Quoi qu'il en soit, la première bande d'absorption trouvée par King⁽¹⁷⁾ à 29516 cm⁻¹ ne peut pas être la bande [0,0] de la transition S₁-S₀^(*).

(*) Rappelons que cet auteur⁽¹⁷⁾ trouve, intercalées entre la suite de bandes intenses, d'autres bandes beaucoup plus faibles (et seulement observables à faible pression d'O₂) ; la fréquence de la première est de 29760 cm⁻¹. Comparez cette valeur avec celle que nous estimons !

1.6.- CONCLUSIONS

Nous venons de voir que, ni du point de vue de la structure vibronique, ni du point de vue des fréquences observées, le spectre d'absorption du benzène sous pression d'oxygène ne correspond à ce que l'on doit s'attendre à trouver pour la transition ${}^3B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ($T_1 \leftarrow S_0$). Cependant, dans l'expérience de King⁽¹⁷⁾, à faible pression d' O_2 (2 Atms.), on trouve une suite de bandes faibles, dont la fréquence "colle" assez bien avec la valeur estimée ; quant à la structure, on ne peut rien dire, car elle est "noyée" sous les bandes intenses.

On pourrait avancer en conséquence l'hypothèse de la superposition de deux spectres :

a) Vraisemblablement les bandes faibles correspondent à la transition $T_1 - S_0$, mais l'intensité est tellement faible que les informations que l'on peut tirer sur les propriétés de l'état T_1 sont quasiment nulles.

b) Sans doute les bandes intenses ne correspondent pas à un état d'énergie propre de la molécule de benzène isolée ; il s'agit certainement d'une transition vers un état d'énergie nouveau (peut-être de transfert de charge) de la molécule nouvelle $[O_2 - C_6H_6]$.

Nous voulons insister sur le fait que, en aucun cas l'anharmonicité négative observée dans la progression des bandes intenses, ne peut être employée comme argument en faveur d'une distortion quelconque du benzène à l'état triplet par effet pseudo-Jahn-Teller, car, comme nous venons de le démontrer, il ne correspond pas à la transition $T_1 - S_0$.

2.- L'EFFET D'OXYGENE DANS LES MATRICES VITREUSES

Vue l'importance de l'effet O_2 dans les milieux fluides (apparition de deux nouvelles transitions vers des états de transfert de charge), nous avons essayé de vérifier l'effet d'oxygène sur l'émission de la luminescence en solution vitreuse (ces études ont déjà été rapportées dans la littérature⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, cependant nous voulons les rappeler ici pour garder une certaine cohérence à notre exposé).

2.1.- EXPERIENCES ET RESULTATS

A cet égard, nous avons préparé des solutions de benzène dans l'EPA et

dans le MP, et nous avons fait deux suites d'expériences :

1^{ère} suite : On fait barboter de l'O₂ pendant 30 minutes dans chaque composant des solvants (éther éthylique, éthanol, isopentane et méthylcyclohexane) séparément, puis on les mélange ensuite ; et l'on y dissout le benzène (aussi saturé d'O₂) à la concentration de $\sim 10^{-3}$ M. On excite la luminescence.

2^{ème} suite : On fait les mêmes opérations, mais cette fois-ci on substitue l'O₂ par du N₂, et on excite la luminescence.

Un examen détaillé des clichés montre que les spectres de fluorescence et de phosphorescence ne sont pas modifiés par la présence d'oxygène, ni dans la position des bandes, ni dans leurs intensités relatives. D'autre part aucun changement appréciable n'est observé sur le rapport I_F/I_P (I , étant l'intensité globale de la transition).

De plus, il a été trouvé dans notre laboratoire⁽²⁰⁾ que la durée de vie du benzène à l'état phosphorescent en solution vitreuse à 77°K est du même ordre de grandeur pour des solutions en présence d'oxygène et pour celles qui ont été soigneusement dégazées.

2.2.- QUELQUES REFLEXIONS CONCERNANT L'ABSENCE D'EFFET D'OXYGENE DANS LES MATRICES VITREUSES

L'absence d'un effet d'O₂ sur la luminescence du benzène suggère d'abord qu'une interaction O₂-C₆H₆, analogue à celle qui suit la formation d'un complexe de collision en milieu fluide, n'est plus possible en milieu rigide.

On pourrait formuler quelques hypothèses pour expliquer ces résultats :

1^{ère} hypothèse : Il est probable que la distance minimum intermoléculaire O₂-C₆H₆ pendant une collision en phase liquide soit plus petite que la distance moyenne de contact en milieu rigide. Dans ce cas l'effet perturbateur "momentané" de l'oxygène en phase liquide (ou gazeuse) pourrait être beaucoup plus grand que l'effet perturbateur "statique" en milieu rigide.

2^{ème} hypothèse : Il est possible que l'O₂ forme préférentiellement des complexes avec les molécules du solvant comme il semble avoir été démontré (13)(21), ces complexes étant plus stables à basse température qu'à la température ambiante⁽²¹⁾.

3^{ème} hypothèse : On peut aussi envisager le cas où l'oxygène serait "piégé" dans une cage du solvant éloignée des molécules de benzène.

4^{ème} hypothèse : Par comparaison avec l'effet de CCl_4 (voir Chap.III), il nous semble que l'oxygène devrait éteindre la luminescence du benzène lors de la formation du complexe, à cause des transitions sans radiation vers les états de transfert de charge de la nouvelle molécule $\text{O}_2\text{-C}_6\text{H}_6$. L'oxygène donc ne doit pas influencer les spectres de luminescence parce que la molécule de benzène ainsi "perturbée" n'émettra pas ! Seulement on doit s'attendre à trouver une diminution de l'intensité globale de luminescence, ce qui n'est pas le cas, d'après nos résultats expérimentaux.

Il est évident que les hypothèses précédentes impliquent une

5^{ème} hypothèse : à savoir que lorsque la solution saturée d'oxygène est refroidie brutalement ($\sim 3\text{-}5$ minutes) jusqu'à l'état rigide, nous supposons que l'oxygène n'a pas la possibilité d'échapper de l'échantillon, et on a supposé aussi tacitement que cet oxygène est "dispersé" moléculairement dans la matrice, ce qui est à prouver ! (*).

De toutes façons, pour comparer les effets en milieu fluide et rigide, il faudrait comparer les spectres d'absorption dans les deux milieux. Or, nous n'observons aucune trace d'absorption dans la région de $3400 \text{ \AA}$ dans des cellules de 1 cm d'épaisseur.

Nous avons essayé de l'observer dans une autre cellule de 100 cm, remplie d'une solution de benzène dans l'isopentane à des concentrations allant jusqu'à 3 % (limite de la cristallisation). Après plusieurs tentatives, nous avons abandonné : la diffusion de la lumière obéit à une loi en λ^{-4} , et dans un milieu condensé comme le notre, la lumière U.V. n'avait aucune chance de passer ; en bout de la cellule on n'observait que de la lumière rouge !

3.- L'EFFET D'OXYGENE ET DES GAZ OCCLUS DANS LE CRISTAL

3.1.- L'EFFET SUR LA FLUORESCENCE. Nous avons montré⁽²²⁾ que la présence d'impuretés aromatiques à faible concentration peut apparemment modifier considérablement le spectre de fluorescence du benzène cristallin à 80°K . Cette apparente modification du spectre est liée à la possibilité de transfert de l'énergie d'excitation du cristal vers l'impureté (en l'occurrence, il s'agit du toluène).

(*) On pourrait tenter de déceler sa présence par son spectre caractéristique d'absorption vers $2600 \text{ \AA}$.

Nous allons voir en quoi consiste cette modification du spectre et comment la probabilité de transfert d'énergie vers l'impureté (à concentration constante) est fonction de la présence de gaz occlus dans le cristal et de l'"histoire thermique" de ce dernier.

3.1.1.- *Expériences et résultats.* Les produits utilisés ont été décrits au chapitre I ; ils sont déjà naturellement "dopés" au toluène, dont le premier état singulet excité se trouve localisé 725 cm^{-1} plus bas que le premier état singulet du benzène ($^1\text{B}_{2u}$). Les concentrations "naturelles" du toluène dans les composés étudiés sont d'environ :

10^{-4} M toluène- h_8 dans le C_6H_6

10^{-2} M toluène- d_8 dans le C_6D_6

Les échantillons, contenus dans des cellules en "suprasil" ont été soumis à des traitements thermiques de "trempe" et "recuits" dans notre "système de régulation de température" (voir Chap.I).

On sait que la solubilité de l'air diminue rapidement en abaissant la température⁽²³⁾⁽²⁴⁾. Cependant, lors de la trempe, la solidification intervient tellement rapidement, qu'une grande partie des gaz occlus se trouvent piégés dans le cristal à une concentration supérieure à celle de l'équilibre au point de fusion. Lors du recuit (5 h à quelques dixièmes de degré en-dessous du point de fusion, $5,5^\circ\text{C}$) il y a un dégagement abondant des gaz, qui sont chassés de la masse de l'échantillon au fur et à mesure que la cristallisation progresse du bas en haut de la cellule. La concentration en gaz est donc nécessairement inférieure au cas de la trempe.

Nous avons étudié six types d'échantillons :

- 1.- Benzène saturé d'air, trempé
- 2.- Benzène saturé d'azote, trempé
- 3.- Benzène dégazé sous vide, trempé
- 4.- Benzène saturé d'air, recuit
- 5.- Benzène saturé d'azote, recuit
- 6.- Benzène dégazé sous vide, recuit.

Les spectres de fluorescence obtenus sont donnés dans la figure 6. Pour la comparaison, on y a ajouté deux autres spectres montrant la fluorescence du toluène (spectre n° 7) en solution cristalline dans le benzène ($C \sim 10\%$ en volume) et la fluorescence du toluène en solution polycristalline dans le cyclohexane ($C \sim 10^{-2}$ M).

3.1.2.- *Discussion et conclusions.* L'étude de ces spectres nous permet d'énoncer deux sortes de constatations :

a) Les spectres 1 et 2 sont identiques et ils présentent une structure (bandes B) considérée comme caractéristique de la fluorescence du cristal de benzène (voir Chap.II). Nous pouvons en conclure que l'oxygène n'a pas d'effet notable sur la fluorescence du benzène en phase cristalline.

b) Dans les spectres 3, 4, 5 et 6 on voit, en plus des bandes B, une autre série de bandes (bandes T), qui coïncident exactement avec les bandes du spectre n° 7 ; ce dernier présente à son tour une structure identique à celle du spectre n° 8, au déplacement diélectrique près (de 60 cm^{-1} vers le bleu). Ce dernier spectre a été analysé et attribué à la transition ${}^1\text{B}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_1$ du toluène⁽²⁵⁾.

Nul doute que les bandes T qui apparaissent dans les spectres 3, 4, 5 et 6 sont dues au toluène à l'état de "gaz orienté" dans la matrice cristalline du benzène. Notre attribution est confirmée par l'effet isotopique observé dans l'étude des échantillons de C_6D_6 dopé au C_6D_8 .

Le mécanisme de ce phénomène est discuté en détail dans la référence (22). Rappelons ici les lignes principales :

1) Un transfert d'énergie a lieu entre les premiers états singulets du benzène et du toluène $\text{C}_6\text{H}_6 ({}^1\text{B}_{2u}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8 ({}^1\text{B}_1)$, suivie de l'émission de la luminescence de ce dernier, seulement quand la taille des microcristaux est suffisamment grande pour que, à l'intérieur de la sphère déterminée par le rayon de diffusion de l'exciton, il y ait un nombre suffisant de pièges (toluène, $C \sim 10^{-4}\text{ M}$), et la probabilité de "capture" soit élevée. C'est ce qui arrive dans les échantillons recuits et dans les échantillons dégazés (recuits ou trempés).

2) Cette dernière constatation nous fait penser que le rôle des gaz occlus (que ce soit de l'O_2 ou de l'N_2) dans les cristaux à basse température est celui de limiter la croissance de microcristaux bien structurés en catalysant, par leur présence, la création d'un nombre très élevé de défauts dans le cristal. L'émission de la luminescence du C_6H_6 serait donc une "émission dans les défauts", en compétition avec le transfert vers le toluène.

On peut en conclure qu'il n'y a pas d'effet spécifique d'oxygène sur la fluorescence du cristal de benzène.

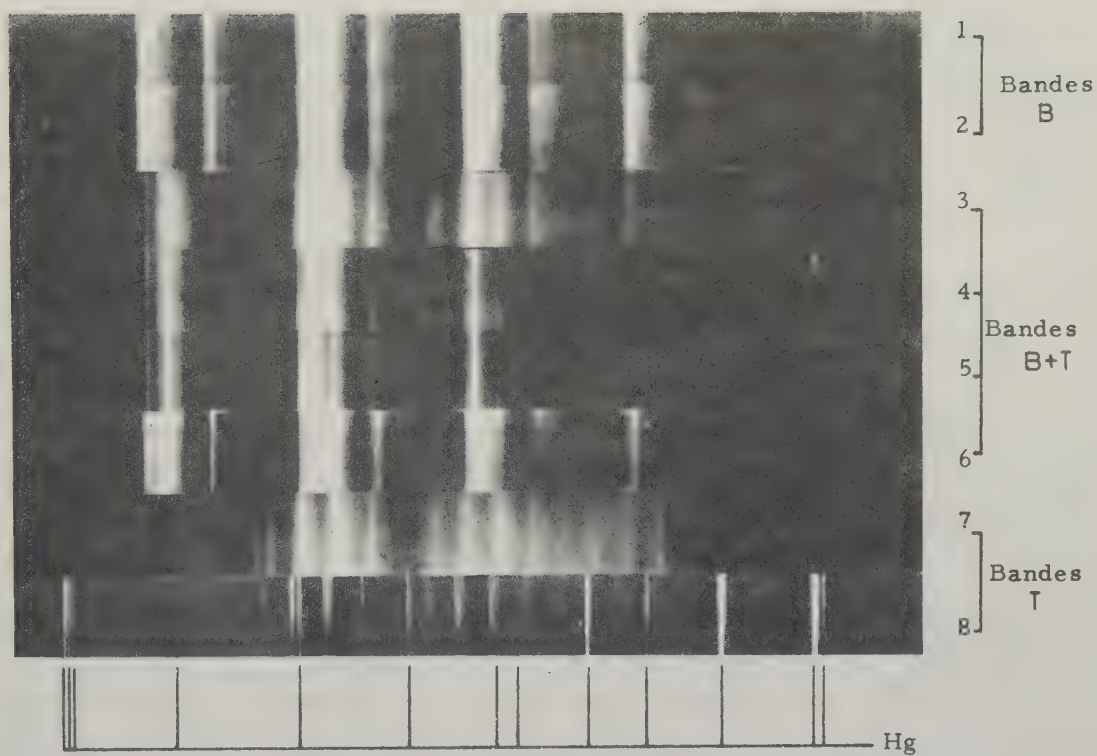


Fig. 6 Fluorescence du benzène cristallin a 80 °K.

- | | |
|---|------------|
| 1- Saturé d'air. | } Trempés. |
| 2- Saturé d'azote. | |
| 3- Degazé. | |
| 4- Saturé d'air. | } Recuits. |
| 5- Saturé d'azote. | |
| 6- Dégazé. | |
| 7- Toluène dans le benzène. (10% en vol.) | |
| 8- Toluène dans le cyclohexane (10^{-2} M) | |

3.2.- LES NOUVELLES TENTATIVES POUR ATTEINDRE LE SECOND ETAT TRIPLET DU BENZENE

3.2.1.- *Les expériences de Colson et Bernstein.* Récemment, de nouvelles tentatives ont été faites pour observer l'absorption du benzène vers le second état triplet. C'est ainsi que Colson⁽²⁶⁾ et Bernstein⁽²⁷⁾ ont étudié l'absorption du benzène à l'état de cristal. Ils ont pris des précautions extraordinaires quant à la purification des échantillons, dont trois types ont été mis à l'étude :

- 1) Un mélange composé de 98 % de benzène et 2 % d'oxygène déposé sur une fenêtre optique refroidie à 4,2°K ; l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de 200 μ .
- 2) Un cristal mixte de benzène -NO (l'épaisseur de l'échantillon n'est pas notifiée), à 4,2°K.
- 3) Un monocristal de benzène de 5 cm d'épaisseur, à la température de l'He liquide.

Dans ces trois échantillons, des absorptions nouvelles sont rapportées par ces auteurs dans les régions de 30000 cm^{-1} et 36500 cm^{-1} (*). Ces absorptions se manifestent par des bandes très larges (environ 350 cm^{-1}) et très faibles qui se détachent à peine du bruit de fond de la plaque photographique (voir fig.2 en réf.(26) : enregistrement densitométrique de l'absorption dans la région de 36500 cm^{-1} ; plus loin il est dit que l'intensité de l'absorption dans la région de 30000 cm^{-1} est entre 10 et 100 fois plus faible que la précédente !).

Nous donnons les fréquences des maxima des bandes dans le tableau II (qui correspond au tableau I, en réf.(26), complété avec les données trouvées en réf.(27)); nous avons calculé les déplacements des bandes.

Bernstein et Colson attribuent ces nouvelles absorptions aux transitions $^3\text{B}_{1u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ (vers 30000 cm^{-1}) et $^3\text{E}_{1u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ (vers 36500 cm^{-1}) ; leurs principaux arguments étant essentiellement les suivants :

(*) L'absorption à 36500 cm^{-1} est observée dans un échantillon de 5 cm d'épaisseur, mais elle n'est pas observable dans un autre échantillon de 2 cm !

a) Dans le système contenant de l'O₂, le second triplet et le premier triplet sont observés simultanément, toujours avec le même rapport d'intensité dans toutes les expériences effectuées.

b) L'intensité relative des trois absorptions (¹B_{2u} + ³E_{1u} et ³B_{1u} + ¹A_{1g}) est approximativement de l'ordre de grandeur attendu⁽²⁶⁾).

c) L'O₂ augmente l'absorption, ce qui, ordinairement, est considéré comme un critère pour caractériser les transitions interdites par changement de multiplicité.

d) Et, enfin, la localisation spectrale des absorptions nouvelles est cohérente avec les résultats des calculs théoriques (voir Chap.III).

Tableau II - Fréquences des maxima des nouvelles bandes trouvées dans le cristal (réfs.(26) et (27))

	A		B		C		C-A	C-B
	ν	Δν	ν	Δν	ν	Δν		
³ B _{1u} {	29674	907	-	-	29657 ⁽¹⁾		+ 17	-
	30581	865	-	-				
	31446	812	-	-				
	32258		-	-				
³ E _{1u} {	36560	610	36983	341	36947	549	- 387	+ 36
	37170		37324		37496			

A : système C₆H₆-O₂

B : système C₆H₆-NO

C : cristal pur

(1) Cette valeur correspond à la bande 0,0 de l'émission de phosphorescence du cristal mixte C₆D₆-C₆H₆ (voir réf.(2) du tableau I).

3.2.2.- Quelques remarques critiques concernant les hypothèses de Colson et Bernstein.

Première remarque. Les échantillons 1 et 3 qui présentent les absorptions nouvelles ne donnent pas de fluorescence. Pour l'échantillon 2 il n'en est rien dit dans le rapport⁽²⁷⁾. Cependant nous pouvons croire qu'il en est

ainsi, car autrement l'émission de la fluorescence aurait gêné considérablement l'observation d'une absorption superposée.

Système $C_6H_6-O_2$ (vapeur)	
ν	$\Delta\nu$
29516	} 904
30420	
31280	
32090	
	} 860
	} 810

Tableau III : Fréquences des maxima d'absorption (les 4 premières bandes) du système $C_6H_6-O_2$ en phase vapeur dans la région du premier triplet. (d'après King, réf.(17)).

Seconde remarque. Si l'on compare les tableaux II et III, la correspondance entre les $\Delta\nu$ pour le système $C_6H_6-O_2$ dans la vapeur et dans le cristal est étonnante ! Un autre fait remarquable est le déplacement diélectrique vers le bleu en passant de la vapeur au cristal.

Il nous semble que ces résultats soient en bon accord avec les nôtres ; en effet, dans nos échantillons cristallins recuits, il y a transfert d'énergie vers l'impureté (toluène) qui émet sa luminescence caractéristique. Dans le cas de Colson et al. l'impureté est le complexe $C_6H_6-O_2$ qui piège l'énergie, mais qui ne luminesce pas. Ceci confirme en même temps notre hypothèse qu'il

ne peut pas y avoir un effet d'oxygène sur la structure et les intensités relatives des bandes de la luminescence du benzène, parce qu'il se forme un composé nouveau qui ne luminesce pas ! Il faut noter que les cristaux de Colson et Bernstein sont assez parfaits, donc le transfert est très efficace.

Il y a ensuite la concordance entre les tableaux II et III, ce qui prouverait que dans les deux cas c'est la même espèce qui absorbe. Or nous avons montré dans la section 1-5 que le spectre d'absorption du système $C_6H_6-O_2$ dans la vapeur ne correspondait pas à l'absorption $T_1 \leftarrow S_0$.

Troisième remarque. Les espacements entre les bandes d'absorption dans la région de 36500 cm^{-1} pour les trois systèmes (610, 341 et 549 cm^{-1} ; tableau II) montrent un certain degré d'incohérence.

Quatrième remarque. Les déplacements observés C-A et C-B (entre le cristal pur et perturbé) ne montrent pas davantage de cohérence.

A ce propos nous rappellerons que l'existence d'une absorption vers un état de transfert de charge pour le système $C_6H_6-O_2$ est bien établie⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽¹³⁾. Par exemple, d'après Lim et al.⁽³⁾, le benzène en solution dans le CCl_4 en présence d'oxygène montre déjà vers 35000 cm^{-1} un coefficient d'extinction $\epsilon \sim 10^{-2}$, et deux fois plus grand vers 36500 cm^{-1} (en solution liquide).

Dans l'hypothèse où il s'agit des absorptions vers des états de

transfert de charge, les remarques trois et quatre n'ont plus de sens, car en ce moment il s'agit de niveaux d'énergie des molécules différentes $C_6H_6-O_2$ et $[C_6H_6-NO]$, avec une structure de vibration certainement différente. Il est néanmoins normal que ces absorptions se placent dans la même région si l'on tient compte que ces états de transfert de charge se construisent⁽¹³⁾ en mélangeant les états d'énergie des deux partenaires, et on peut penser que l'influence du C_6H_6 est prépondérante.

Le seul point obscur dans l'affaire est la présence de bandes d'absorption, dans la région de 36500 cm^{-1} pour l'échantillon contenant le cristal pur, compte tenu des précautions extraordinaires de purification que l'on a déployées. Cependant, l'absence de fluorescence est un bon test que l'énergie d'excitation du cristal soit piégée par "quelque chose".

En conclusion, nous croyons pouvoir affirmer que les résultats de Colson et al. s'expliquent mieux en termes de formation de complexes de transfert de charge.

4.- CONCLUSIONS GENERALES

Nous présentons maintenant, comme à notre habitude, les conclusions auxquelles on est arrivé dans les différentes sections, sous forme de thèses :

7^{ème} THESE : Le spectre d'absorption du benzène en présence d'oxygène dans la région de 3400 Å n'est pas celui de l'absorption T_1-S_0 du benzène pur.

8^{ème} THESE : Il n'y a pas d'évidence expérimentale d'une influence quelconque de l' O_2 sur le couplage spin-orbite des molécules aromatiques.

Ces deux thèses impliquent le corollaire suivant :

Il est bien probable que les conclusions de Craig et al.⁽²⁸⁾ concernant la forme oscillateur de la transition ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$

$$f_{T_1} \leq 7.10^{-12}$$

soit plus justes que les estimations de l'école de Robinson⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾

$$f_{T_1} \approx 10^{-10}$$

La critique des interprétations de Colson et Bernstein transforme le corollaire de la 4^{ème} thèse (Chap.III) en :

9^{ème} THESE : Il n'y a pas d'évidence expérimentale sur l'existence d'une absorption $T_2 + S_0$ ($^3E_{lu} - ^1A_{lg}$).

Ici aussi on peut penser que les calculs de Clementi⁽³¹⁾

$$f_{T_2} \sim 10^{-9} - 10^{-10}$$

sont plus corrects que les estimations de l'école de Robinson

$$f_{T_2} \sim 10^{-8} - 10^{-9}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.F.EVANS, J.Chem.Soc., 1953, 345
- (2) A.V.MUNCK, J.R.SCOTT, Nature, 177, 587 (19 6)
- (3) E.C.LIM, V.L.KOWALSKI, J.Chem.Phys., 36, 1729 (1962)
- (4) R.S.MULLIKEN, J.A.C.S., 64, 811 (1952)
- (5) D.F.EVANS, Nature, 178, 534 (1956)
- (5') A.L.SKLAR, J.Chem.Phys., 5, 669 (1937)
- (6) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, 4^{ème} Réunion Européenne de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, Italie (Septembre 1959)
- (7) D.F.EVANS, J.Chem.Soc., 1957, 3885
- (8) W.KEMULA, A.GRABOWSKA, Bull.Acad.Pol.Sci., 6, 747 (1958)
- (9) H.SHULL, J.C.P., 17, 295 (1949)
- (10) P.YUSTER, S.I.WEISSMAN, J.Chem.Phys., 17, 1182 (1949)
- (11) G.PORTER, M.R.WRIGHT, Disc.Farad.Soc., 27, 18 (1959)
- (12) G.J.HOIJTINK, Mol.Phys., 3, 67 (1960)
- (13) H.TSUBOMURA, R.S.MULLIKEN, J.A.C.S., 82, 5966 (1960)
- (14) J.N.MURRELL, Mol.Phys., 3, 319 (1960)
- (15) C.DIJKGRAAF, cité dans "Chemical Constitution" J.A.A.Kelelaar, Elsevier (1958)
- (16) A.GRABOWSKA, J.Mol.Spectr., 20, 96 (1966)
- (17) G.W.KING, E.H.PINNINGTON, J.Mol.Spectr., 15, 394 (1965)
- (18) R.LOPEZ-DELGADO, Thèse 3^{ème} Cycle, (Paris 1961)
- (19) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 60, 723 (1963)
- (20) S.LEACH, F.KIEFFER, Résultats non publiés
- (21) H.TSUBOMURA, R.P.LANG, J.C.P., 36, 2155 (1962)
- (22) S.LEACH, A.LOPEZ-CAMPILLO, R.LOPEZ-DELGADO, M.C.TOMAS-MAGOS, C.R.Acad.Sci., 263, 1230 (1966)

- (23) A.B.McKEOWN, R.R.HIBBARD, Anal.Chem., 28, 1490 (1956)
 - (24) C.B.KRETSCHNER, J.NOWAKOWSKA, R.WIEBE, Ind.Eng.Chem., 38, 506 (1946)
 - (25) L.GRAJCAR, S.LEACH, J.Chim.Phys., 61, 1523 (1964)
 - (26) S.D.COLSON, E.R.BERNSTEIN, J.C.P., 43, 2661 (1965)
 - (27) E.R.BERNSTEIN, S.D.COLSON, J.C.P., 45, 3873 (1966)
 - (28) D.P.CRAIG, J.M.HOLLAS, G.W.KING, J.C.P., 29, 974 (1958)
 - (29) G.W.ROBINSON, J.Mol.Spectr., 6, 58 (1961)
 - (30) M.R.WRIGHT, R.P.FROSCH, G.W.ROBINSON, J.C.P., 33, 934 (1960)
 - (31) E.CLEMENTI, J.Mol.Spectr., 6, 497 (1961)
-

C H A P I T R E V

L'ETUDE DES MATRICES CRISTALLINES PAR LA METHODE DE LA "SONDE ELECTRONIQUE"

Dans les chapitres précédents nous nous sommes occupés à étudier l'effet de la matrice sur la structure des spectres du soluté. Dans ce chapitre, nous allons voir le problème d'un autre point de vue : supposons que l'on connaisse bien le spectre (de fluorescence, par exemple) du soluté en phase gazeuse ; ce soluté est ensuite "introduit" dans la matrice cristalline et nous étudions les variations de la fluorescence en fonction des paramètres telle que la "concentration" du soluté dans la matrice, la température à laquelle le spectre est excité, ou l'histoire thermique de l'échantillon. Nous allons montrer comment l'analyse de ces variations spectrales de la "sonde" plongée dans le sein de la matrice peut nous renseigner sur l'état de dispersion de la sonde, sur les mouvements moléculaires existants dans la matrice (transformations de phases cristallines), sur la coexistence de plusieurs formes cristallines de la matrice, sur la possibilité de plusieurs orientations non équivalentes de la sonde dans la "cavité d'inclusion" (si composé d'inclusion existe ; voir Chap.II), etc., etc..

On va donc examiner en premier lieu, et rapidement, le principe de la méthode de la "sonde électronique"(*) ; ensuite, en employant comme sonde le toluène, nous allons étudier l'état de dispersion du benzène (matrice du toluène) dans les matrices polycristallines des paraffines (linéaires et cycliques)(*) ; la troisième section sera consacrée à l'étude du polymorphisme cristallin et aux transformations de phase du cyclohexane, la sonde étant maintenant le benzène lui-même(*) ; dans la quatrième section, nous discuterons des propriétés physicochimiques du système benzène-cyclohexane en réfléchissant sur le problème de "comment le benzène est inclus dans le cyclohexane"

(*) Ces problèmes ont déjà été traités in extenso dans deux publications au Journal de Chimie Physique(1)(2). Nous le rappelons ici pour garder la cohérence à notre exposé, en examinant quelques points avec un peu plus de détail.

et quelle est la symétrie effective des fonctions d'onde électroniques de ce dernier.

1.- LE PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode peut s'appeler de la sonde électronique, car la molécule du soluté répond, par ses interactions électroniques avec la matrice, comme une sonde placée à l'intérieur de celle-ci.

Le système idéal pour l'application de cette méthode est celui où les conditions suivantes sont réunies :

1.1.- LE SOLUTE SE TROUVE DISPERSÉ dans la matrice de façon à ce que le champ cristallin soit identique pour chaque molécule de soluté. Pour ce faire il faut que les "sites" qu'elles occupent soient équivalents. On discutera de la nature de ces sites en section 4. D'autre part, dans une solution polycristalline il faut que les dimensions des cristallites soient suffisamment grandes pour que la proportion de molécules de soluté subissant les divers effets de surface possibles soit négligeable.

1.2.- L'INTERACTION SOLUTE-SOLUTE DOIT ETRE NEGLIGEABLE, car si elle était importante, on pourrait provoquer des phénomènes excitoniques (voir Chap.II, section 1-3). Il faut donc travailler en solution diluée et s'assurer que la condition 1) est bien remplie, c'est-à-dire que les molécules du soluté ne forment pas d'aggrégats, ce qui est souvent difficile à mettre en évidence. Précisément notre méthode appliquée à ce problème peut donner des résultats fort intéressants (voir section 2).

1.3.- LES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DU SOLUTE - AU MOINS LE PREMIER - AURONT DES ENERGIES INFÉRIEURES A CELLES DU SOLVANT, car dans le cas contraire, évidemment, ils seraient rapidement désactivés par transfert vers la matrice. En plus, il faut que l'écart d'énergie entre les niveaux de la sonde et ceux de la matrice soit supérieur à la valeur de KT , car s'il n'en est pas ainsi, ils seraient partiellement dépeuplés par agitation thermique au profit du solvant.

1.4.- L'INTERACTION SOLUTE-SOLVANT DOIT CORRESPONDRE A UNE FAIBLE PERTURBATION, car si cette dernière est importante, il devient difficile

d'analyser les spectres, comme dans le cas du cristal pur (voir Chap.II, sect.1.3). Il faut donc se placer dans les conditions du modèle "gaz orienté", défini au chapitre III.

Pour pouvoir comparer les spectres en phase gazeuse (molécule isolée) et en matrice cristalline, il faut tenir compte de l'effet de cette dernière sur la conformation moléculaire du soluté et sur la structure de vibration (dont on a déjà parlé brièvement au Chap.III).

1.4.1.- *L'effet des interactions moléculaires sur la conformation et la dynamique des molécules du soluté.* Cette conformation peut être différente en phase gazeuse et en phase cristalline ; la signification de ce phénomène a été discutée pour les cristaux purs⁽³⁾ tels que le biphényle et l'hexachlorobenzène, où les molécules, non planes en phase gazeuse, le deviennent dans le cristal.

Une conformation différente à l'état excité a été trouvée pour le fluorobenzène en solution dans le cyclohexane : en phase gazeuse, dans son état électronique fondamental, le fluorobenzène possède la symétrie C_{2v} , mais, l'analyse du spectre vibronique montre qu'il subit un léger gauchissement lors de la transition vers le premier état singulet excité⁽⁴⁾. En solution solide dans le cyclohexane ce phénomène n'est plus observé⁽⁵⁾ : vraisemblablement, l'excès d'énergie interne de la molécule en solution solide par rapport à la phase gazeuse (à cause de ce changement de conformation) serait largement compensé par la diminution de l'énergie du réseau cristallin de la matrice par suite d'un empilement plus compact⁽⁶⁾, parce que maintenant la molécule est plane à l'état excité.

Une modification importante de la conformation moléculaire conduirait non seulement à une réorganisation électronique, mais également à une modification profonde dans les fréquences et les symétries des modes normaux de vibration. Mais, même si la conformation moléculaire reste qualitativement inchangée, l'interaction soluté-solvant pourrait modifier la dynamique interne du soluté et changer ainsi les fréquences de vibration. Lors de l'analyse détaillée des spectres du benzène en solution solide dans le cyclohexane (seconde partie de ce mémoire), nous verrons que les fréquences de vibration pour le benzène à l'état fondamental restent inchangées (< 5 %) par rapport aux fréquences en phase gazeuse. Nous pouvons dire que, dans ces conditions expérimentales, le squelette nucléaire de la molécule n'est pas modifié sensiblement. Par contre dans le cristal mixte $C_6D_6-C_6H_6$, toutes les fréquences des

vibrations hors le plan du C_6H_6 sont augmentées de plus de 5 % par rapport aux fréquences dans le gaz⁽⁷⁾ ; or, il semble que la molécule de benzène perde sa planarité dans le cristal⁽⁸⁾.

Il y a moins de données sur la dynamique interne des états excités. Il est toutefois raisonnable de supposer que l'interaction entre la matrice et le soluté à l'état excité est plus grande quand ce dernier est à l'état fondamental, ce qui pourrait conduire à des valeurs de $\Delta\nu (= \nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol.}})$ plus substantielles que précédemment. Et en effet, c'est cela qui est observé lors de l'analyse du spectre d'absorption du C_6H_6 dans le C_6H_{12} à basse température^(8'). Certaines fréquences, notamment celles de quelques vibrations hors le plan, présentent des valeurs plus grandes, (de 3 à 5 %) que celles observées dans le gaz.

1.4.2.- *L'effet des interactions moléculaires sur la structure vibronique des spectres.* Les transitions que nous étudions (S_1-S_0 , T_1-S_0) sont du type dipolaire électrique ; la probabilité d'une telle transition entre deux états électroniques n et m dépend du carré de l'élément de matrice du moment dipolaire électrique de la transition M qu'on peut écrire (en négligeant la rotation) :

$$R = \int \psi_v^r \psi_v^{m*} d\tau_n \int \psi_e^n \vec{M} \psi_e^{m*} d\tau_e$$

(ψ_e est fonction des positions des électrons et des noyaux ; ψ_v est seulement fonction des coordonnées nucléaires).

La théorie des groupes nous permet, si on connaît la symétrie du champ de potentiel intramoléculaire, de déterminer quand une transition purement électronique est permise ou interdite "orbitalement" (c'est-à-dire si $R_e = \int \psi_e^n \vec{M} \psi_e^{m*} d\tau_e = 0$, elle est interdite, etc.). Cependant, même si $R_e = 0$ pour les noyaux à l'équilibre, le mouvement de ces derniers peut conduire à une valeur non nulle de l'élément de matrice car ψ_e est aussi une fonction des positions des noyaux. Dans ce cas, grâce à la distortion du squelette nucléaire lors d'une vibration particulière, il peut avoir une "interaction configurationnelle" entre les états n et m, impliqués dans la transition et d'autres états électroniques, p, ..., pour lesquels les transitions optiques sont permises. Ceci sera vu plus en détail dans la seconde partie, car les transitions du benzène qui nous intéressent sont précisément de ce type.

Si maintenant la molécule de soluté est placée dans la matrice, le champ de potentiel qui détermine la structure du spectre peut être décomposé, si l'interaction soluté-solvant est convenable, en deux parties, l'une intramoléculaire et identique, en première approximation, à celle dont on vient de parler, l'autre provenant des interactions avec l'environnement. En ce moment des transitions "induites" peuvent avoir leur origine, non seulement à cause des vibrations intramoléculaires, mais aussi grâce à l'interaction avec le champ cristallin, qui peut réduire la symétrie effective des fonctions d'onde électronique du soluté (comme il a été démontré au Chap.II) et aussi grâce au couplage de l'excitation électronique avec des vibrations du réseau de symétries appropriées. Dans le cas où l'interaction soluté-solvant est tellement grande que le modèle du gaz orienté n'est plus valable, l'élément de matrice R doit être déterminé pour l'ensemble soluté-solvant ; c'est surtout dans ce cas que les vibrations du réseau peuvent être couplées avec celles du soluté.

Il ne faut pas oublier que la sonde que nous introduisons dans la matrice cristalline peut influencer le comportement de celle-ci, en particulier en ce qui concerne les transformations de phase cristalline. La température de transition et la possibilité de formation de phases métastables peuvent être aussi affectées. De tels effets sont connus dans la littérature⁽⁹⁾ pour différents types de cristaux dopés.

2.- ETUDE DE L'ETAT DE DISPERSION DU BENZENE EN SOLUTION SOLIDE DANS LES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES PAR LA METHODE DE LA SONDE ELECTRONIQUE

Dans la section 3 du chapitre IV, nous avons eu l'occasion de voir le spectre de luminescence du toluène en solution cristalline dans le benzène. L'étude de ce spectre montre qu'il a une structure du type "gaz orienté". Il semble donc que le toluène se place dans des cavités d'inclusion identiques au sein du cristal de benzène. Quoi qu'il en soit, quand la taille des cristallites de benzène dopé au toluène est suffisamment grande, la fluorescence du premier est éteinte et l'on observe l'émission de la fluorescence du type "gaz orienté" du dernier (voir Chap.IV, section 3.1, ainsi que les réf.citées).

Nous voyons donc comment le toluène peut fonctionner comme "sonde électronique" pour indiquer la présence d'agglomérats de benzène dans une soit-disante solution quelconque. Il faut évidemment que l'interaction (ou "affinité") benzène-toluène soit plus importante que celle de solvant-toluène, pour qu'une grande proportion de toluène soit "piégée" dans le benzène. Le toluène

en solution 10^{-4} M environ dans le benzène semble donc obéir aux conditions fixées dans la section précédente. En conséquence, la méthode a été appliquée à l'étude de l'état de dispersion du benzène dans deux sortes de solvants :

- a) les paraffines linéaires, du b-hexane au n-decane (elles ont été groupées car les résultats obtenus sont identiques pour tous les membres de la série) ;
- b) le cyclohexane, dont le comportement est complètement différent à celui des paraffines linéaires.

2.1.- LE CAS DES PARAFFINES LINEAIRES

L'émission de la luminescence des solutions de benzène (dopé au toluène à la concentration relative, $C \sim 10^{-4}$ M) dans les hydrocarbures paraffiniques normaux, a été étudiée à 77°K en fonction de la concentration. Les résultats sont donnés schématiquement au tableau I (ce tableau comporte les résultats des expériences faites avec le n-hexane, mais, comme il a été dit plus haut, le même tableau peut convenir aux autres paraffines linéaires).

Passons maintenant à la discussion de ces résultats.

2.1.1.- Concentration 5 M. Pour ces mélanges à 50 % le spectre observé par trempe (*) est celui de la fluorescence typique du benzène cristallin (voir Chap.IV, section 3.1). Après recuit (*) de l'échantillon, la fluorescence de la "sonde" (toluène) apparaît très faiblement.

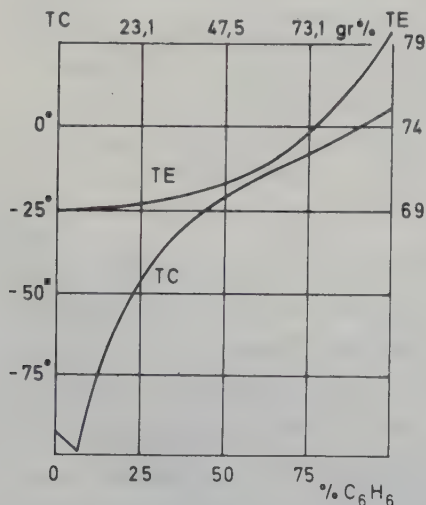


Fig.1- Courbe de solidification des mélanges benzène-hexane normal (d'après Timmermans).

Pour les mélanges benzène-n-hexane la courbe de cristallisation⁽¹⁰⁾ indique l'existence d'un point d'eutexie (T_C^e , voir Fig.1) à environ -100°C, et qui correspond dans le mélange à une concentration en benzène de l'ordre de 5 % (il est probable que pour les autres n-paraffines la situation soit la même ; nous n'avons pas trouvé de références dans la littérature). Dans le cas qui nous occupe, la concentration de benzène est dix fois supérieure à celle de l'eutectique ; le refroidissement par trempe doit donner lieu à la précipitation des

(*) Pour la description de ces opérations, voir Chap.I sur les techniques expérimentales.

microcristaux de benzène de faible dimension et de concentration élevée en défauts physiques, provoqués surtout par la présence de gaz occlus (voir Chap. IV, section 3.1), ce qui diminue fortement la probabilité de transfert de l'énergie d'excitation du benzène vers le toluène. Par le recuit on sait que cette probabilité augmente, car les cristaux sont plus parfaits. C'est effectivement ce que l'on voit (consulter tableau I).

2.1.2.- *Concentration 5.10^{-1} M.* Dans ce cas, l'intensité du spectre de fluorescence du toluène est comparable à celle du benzène cristal. Les résultats sont identiques, que ce soit par trempe ou par recuit des échantillons.

La composition de ce mélange est très voisine de celle de l'eutectique, et avant d'arriver à la température de solidification on observe un abondant dégagement de bulles gazeuses, car la solubilité de l'air diminue fortement en abaissant la température. La concentration en défauts devient beaucoup plus faible, ce qui explique pourquoi dans les échantillons recuits et trempés, on a le même résultat : la probabilité de capture excitonique devient non négligeable.

2.1.3.- *Concentration 5.10^{-2} M.* Ici, le spectre de fluorescence de la sonde est beaucoup plus intense que celui du benzène. Dans ces conditions expérimentales, la concentration de benzène dans le mélange est inférieure à celle de l'eutectique, le benzène doit se séparer sous forme de microcristaux plus parfaits que dans le cas précédent, d'autant plus que le temps pour arriver à l'eutectique (lors de la trempe) est plus long, donc le dégagement de l'air occlus est plus probable. La probabilité de capture excitonique devient aussi plus grande. Il faut remarquer que la "concentration" absolue du toluène dans le mélange est de l'ordre de 10^{-6} M.

2.1.4.- *Concentrations 5.10^{-3} et 5.10^{-4} M.* Pour des concentrations égales ou inférieures à 5.10^{-3} M la fluorescence de la sonde n'est plus observée, par contre on observe un spectre, composé de bandes larges, ($\Delta\nu \sim 150 \text{ cm}^{-1}$) déplacé vers le rouge d'environ 100 cm^{-1} , par rapport au spectre de fluorescence du benzène cristal, et très similaire à la fluorescence du C_6H_6 dans les matrices vitreuses (voir Chap.II, section 1.4). Il semble donc que le benzène, à ces concentrations, ne soit plus aggloméré, il se trouverait plutôt dispersé moléculairement dans des sites interstitiels irréguliers, où

TABLEAU I

Spectres de Luminescence du Benzène (dopé au Toluène), à 77 °K en solution dans les hydrocarbures paraffiniques linéaires (n-hexane, n-heptane, ..., n-décane).

Concentration		Fluorescence du Benzène		Phosphorescence du Benzène		Fluorescence du Toluène		État de dispersion du Benzène
Benzène	Toluène	Intensité	Type de Bande	Intensité	Type de Bande	Intensité	Type de Bande	
5 M	$2,5 \cdot 10^{-4}$ M	+++	« Cristallin » (Bandes fines)	0 (*)	—	0(T) (*); + (R) (**)	« Gaz orienté » (Bandes fines)	Agglomérats cristallins
$5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	+++	—	0	—	+++	—	—
$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	++	—	0	—	+++	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	++	« Vitreux » (Bandes larges)	+++	« Vitreux » (Bandes larges)	0	—	Dispersion moléculaire
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	++	—	++	—	0	—	—

(*) + + + + : très forte; + + + : forte; + + : faible; + : très faible; 0 : nulle.

(**) T : trempe; R : recuit.

TABLEAU II

Spectres de Luminescence du Benzène (dopé au Toluène) à 77 °K, en solution dans le Cyclohexane.

Concentration		Fluorescence du Benzène		Phosphorescence du Benzène		Fluorescence du Toluène		État de dispersion du Benzène
Benzène	Toluène	Intensité	Type de Bande	Intensité	Type de Bande	Intensité	Type de Bande	
5 M	$2,5 \cdot 10^{-4}$ M	+++	« Cristallin » (Bandes fines)	+	« Gaz orienté » (Bandes fines)	+++ (*)	« Gaz orienté » (Bandes fines)	Agglomérats (principalement) Dispersion moléculaire
$5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	+++	« Gaz orienté » (Bandes fines)	+++	—	+	—	—
$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	+++	—	+++	—	0	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	+++	—	+++	—	0	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	++	—	++	—	0	—	—
$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	+	—	+	—	0	—	—
$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	+	—	+	—	0	—	—

(*) : + + + + : très forte; + + + : forte; + + : faible; + : Très faible; 0 : nulle.

l'interaction soluté-solvant n'est pas homogène. L'apparition du spectre de phosphorescence (également du type vitreux) confirme cette interprétation. L'absence de phosphorescence dans les solutions de concentration supérieure à 5.10^{-3} M est une confirmation de l'existence d'aggrégats cristallins de benzène.

2.2.- LE CAS DU CYCLOHEXANE

Contrairement au cas des paraffines linéaires, où les résultats étaient identiques pour toute la série, dans les cycloparaffines que nous avons étudiées (du cyclopentane au cyclooctane), chacune est un cas spécifique. Systématiquement, en fonction de la concentration, nous n'avons étudié que le cyclohexane pour des raisons utilitaires (c'est notre matrice : voir Chap.II, section 2.2). Le même type d'expériences que dans le cas précédent ont été faites et nous discutons maintenant les résultats qui se trouvent dans le tableau II.

2.2.1.- Concentration 5 M. L'examen de plaques photographiques

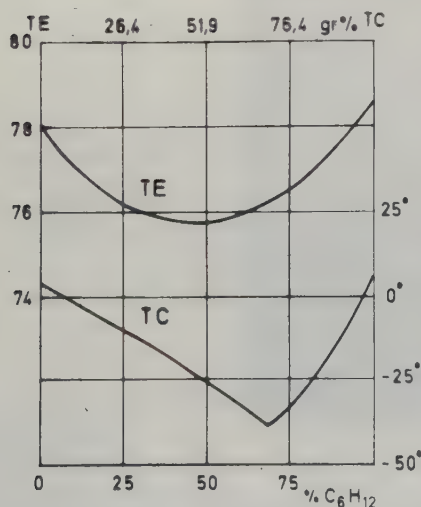


Fig.2- Courbes de solidification des mélanges benzène-cyclohexane (d'après Timmermans).

dans la matrice.

montre dans la région de $2650 \text{ \AA}$ la présence de trois spectres superposés : a) le spectre de fluorescence du benzène cristal, intense ; b) la fluorescence de la sonde (toluène), intense ; c) le spectre "sans phonons" de fluorescence du benzène dans des "cavités d'inclusion" du cyclohexane (voir Chap.II, sect.1.5), faible. Dans la région spectrale de $3400 \text{ \AA}$ on observe le spectre "sans phonons" de phosphorescence, faible.

Certains auteurs⁽¹¹⁾ ont décrit le système benzène-cyclohexane comme formant un eutectique et cette concentration maintenant étudiée correspondrait précisément à celle du point d'eutexie

($T_C^e \approx -40^\circ\text{C}$; voir fig.2). Dans nos conditions, il y aurait donc précipitation de microcristaux de benzène, car la sonde montre leur présence. Cependant

2.2.2.- Concentrations $\leq 5.10^{-1}$ M. Pour toutes les concentrations égales ou inférieures à 5 % nous observons les spectres sans phonons de luminescence (F + P) ; la fluorescence de la sonde est à peine visible à la concentration de 5.10^{-1} M, et plus du tout observable à des concentrations inférieures. D'autre part, on ne décèle à aucune concentration (5.10^{-6} M est la limite de nos expériences) les spectres du type "vitreux", observés dans les solutions très diluées des paraffines linéaires.

2.3.- CONCLUSIONS

De cette première application de notre méthode de la sonde électronique, nous tirons les conclusions suivantes :

a) Dans les hydrocarbures linéaires, le benzène reste aggloméré jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M ($\sim 10^{-3}$ en volume). A des concentrations plus faibles, il est dispersé moléculairement dans des sites interstitiels non homogènes.

b) Dans le cyclohexane, le benzène est déjà dispersé moléculairement à des concentrations supérieures à 5 %. Ceci semble être en contradiction avec les analyses thermiques (fig.2), d'après lesquelles le système benzène-cyclohexane formerait un eutectique, tout comme les mélanges benzène-hexane normal. Déjà Timmermans (voir réf.(10), note 5, en page 105) avait remarqué que le tracé des deux branches de la courbe de congélation (fig.2) est plus haut qu'il ne le serait s'il s'agissait de courbes idéales. Nous discuterons plus en détail, en section 4, les propriétés de ce système si particulier.

3.- ETUDE DU POLYMORPHISME CRISTALLIN DU CYCLOHEXANE PAR LA METHODE DE LA SONDE ELECTRONIQUE

Cette fois-ci la sonde est constituée par le benzène lui-même. Dans le chapitre II, section 1.4 principalement, et dans la section précédente de celui-ci, nous avons montré que le benzène réunit les conditions, établies dans la section 1, pour fonctionner comme une sonde électronique du cyclohexane.

3.1.- L'EXPERIENCE ET LA DISCUSSION DES RESULTATS

L'expérience consiste à étudier l'émission de la fluorescence du benzène

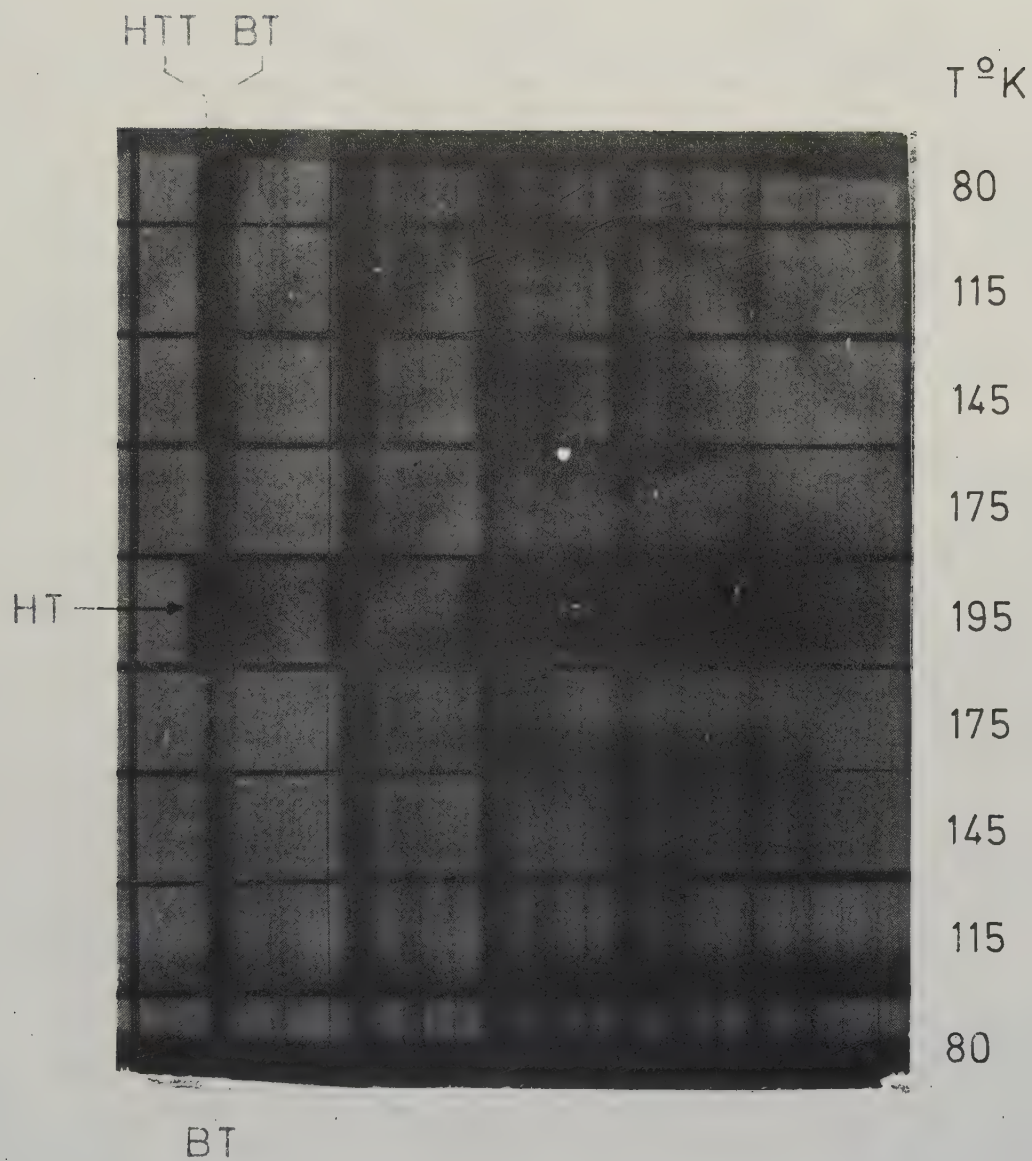


Fig. 3 Fluorescence du C_6H_6 en fonction du traitement thermique

en solution diluée (10^{-2} M) dans le cyclohexane en fonction de la température et du traitement thermique des échantillons. La manipulation a été réalisée dans notre "système de régulation de température" (voir Chap.I).

3.1.1.- *Description de l'expérience.* La manipulation se déroule de la manière suivante :

a) L'échantillon est trempé brutalement dans l'azote liquide que l'on fait circuler dans la cheminée optique. Il est ensuite maintenu dans le courant d'azote gaz à 80°K pendant 20' pour s'assurer que toute sa masse a atteint l'équilibre thermique ; la fluorescence est ensuite excitée. On obtient le spectre 1 de la figure 3.

b) La température du courant d' N_2 est lentement augmentée jusqu'à 115°K, maintenue fixe à cette température pendant 20 minutes et ensuite la fluorescence est excitée : on obtient le spectre 2. On opère de la même façon jusqu'à la pose spectrale à $T = 195^\circ K$. On obtient les spectres 3, 4 et 5.

c) L'échantillon à 195°K est lentement refroidi à nouveau jusqu'à 175°K ; on recuit 20' ; on excite la fluorescence ; on obtient le spectre 6. Et ainsi de suite, on revient en arrière jusqu'à ce que le cycle soit fermé à 80°K. Cela donne les spectres 7, 8 et 9.

3.1.2.- *Quelques remarques sur les résultats de l'expérience (fluorescence).* L'examen des spectres de la figure 3, examen que l'on va limiter au comportement du premier membre de la progression principale $[(0,0) - \nu_6(e_{2g}) - n \times \nu_1(a_{1g})]$, montre les faits suivants :

a) Par trempe (spectre 1) la bande est dédoublée en deux composantes séparées entre elles de 81 cm^{-1} . Nous les appellerons HTT (Haute Température Trempée) et BT (Basse Température) pour des raisons que l'on comprendra lors de la discussion qui suivra. Le rapport d'intensité entre les deux composantes dépend d'un phénomène très complexe d'"excitation sélective" qui a été discuté par ailleurs⁽²⁾, mais il n'a pas d'intérêt pour le problème qui nous occupe. Il faut peut-être signaler que non seulement la bande en question est dédoublée, mais tout le spectre est dédoublé en deux spectres de structure identique : le spectre sans phonons (effet Mössbauer électronique).

b) Les spectres 2 et 3 présentent à peu près les mêmes caractères que le spectre 1 ; cependant le rapport I_{BT}/I_{HTT} augmente avec T. En même temps on voit des bandes qui étaient très faibles en 1 devenir relativement plus

intenses, mais on laissera de côté ce phénomène, car il fera l'objet du chapitre VI.

c) Dans le spectre 4 la composante HTT a disparu. Le spectre BT restant (les bandes se sont élargies considérablement), conserve toujours son caractère de spectre sans phonons. Les deux spectres (BT et HTT, tant qu'ils sont visibles) se déplacent graduellement vers les grandes fréquences en augmentant la température :

$$\nu_{BT}(180^{\circ}\text{K}) - \nu_{BT}(80^{\circ}\text{K}) = 25 \pm 5 \text{ cm}^{-1} (*)$$

d) Le spectre 5 (HT = haute température) est qualitativement différent aux autres ; d'abord il est déplacé d'environ 100 cm^{-1} vers le bleu par rapport au spectre 1 (composante BT) ; ensuite les bandes sont larges ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) et il ne présente plus la structure fine visible dans le spectre 1.

e) Quand on refroidit, on obtient le spectre 6 qui est strictement identique au spectre 4. Il faut remarquer que si l'échantillon est réchauffé à nouveau, on obtient le spectre 5, et si l'on refroidit ensuite, le spectre 6 apparaît encore : c'est parfaitement réversible.

f) En refroidissant davantage, les spectres 7, 8 et 9 sont enregistrés ; ils sont semblables aux spectres BT 3, 2 et 1, avec la différence que les bandes en 7, 8 et 9 sont plus fines qu'en 3, 2 et 1. D'autre part la composante HTT n'apparaît plus : le phénomène n'est pas réversible, son apparition est indissociable de la trempe.

3.1.3.- Quelques remarques concernant les autres transitions électroniques (absorption et phosphorescence).

a) En absorption, par trempe à partir de la température ambiante, on observe aussi deux composantes HTT et BT séparées aussi de 81 cm^{-1} (il faut préciser qu'il s'agit de l'absorption dans la région de 2650 Å , l'image dans "le miroir spectroscopique" de la fluorescence).

L'augmentation de la température fait disparaître de façon irréversible le spectre HTT vers 145°K . La transformation réversible de BT en HT est

(*) Il faut signaler que la même expérience a été réalisée pour le C_6D_6 . Les résultats sont qualitativement identiques (voir réf. (2)) ; dans le cas du C_6D_6 le déplacement correspondant : $\approx 35 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

aussi observée. Ici il faut ouvrir une parenthèse : cette transformation a été cernée expérimentalement et nous avons constaté qu'elle se situe dans les environs de 186°K, aussi bien par absorption que par fluorescence.

b) En phosphorescence, il y a aussi éclatement du spectre en deux composantes, mais cette fois-ci la séparation entre elles est seulement de 59 cm^{-1} . Quand on augmente la température la phosphorescence diminue rapidement d'intensité (pour le même temps de pose qu'en fluorescence) ; vers 115°K il n'y a pratiquement plus d'émission. Notons qu'à 80°K son intensité est comparable à celle de la fluorescence.

Tout ce qui a été dit se réfère au C_6H_6 ; des résultats semblables sont observés pour le C_6D_6 ; les différences de fréquences entre les composantes BT et HTT sont les mêmes en F (81 cm^{-1}) et en P (59 cm^{-1}). Cependant à 80°K la phosphorescence est nettement plus intense que la fluorescence. Quand la température est augmentée la phosphorescence diminue en intensité, mais beaucoup moins vite que pour le C_6H_6 : à 115°K elle est encore assez intense et elle est observable encore à 143°K (bien entendu, pour les mêmes temps de pose).

Cette disparition des spectres de phosphorescence avec T doit être reliée à l'augmentation des vitesses de désactivation non-radiative ($T_0 \rightarrow S_0$), qui prédomine sur le processus radiatif ($T_0 \rightarrow S_0$), à cause d'une interaction accrue entre le solvant et le soluté par l'excitation thermique surtout de vibrations du réseau cristallin qui, se couplant avec les modes internes du soluté, permettent la dégradation de l'énergie interne de ce dernier⁽¹²⁾⁽¹³⁾. La plus lente disparition de P avec T dans le cas du C_6D_6 est une confirmation des idées de Robinson⁽¹²⁾ concernant l'existence d'un "effet tunnel" dans le processus de désactivation non-radiative de l'effet triplet : le solvant C_6H_{12} consiste principalement en un ensemble de vibreurs C-H, dont les fréquences de vibration se situent dans les environs de 3000 cm^{-1} . Dans le soluté C_6H_6 , il y a aussi des oscillateurs de cette nature ; cependant dans le soluté C_6D_6 , les oscillateurs C-D ont des fréquences de vibrations voisines de 2200 cm^{-1} , et l'amplitude de la vibration C-D est très inférieure à celle de C-H. On conçoit donc facilement que le couplage soluté-solvant, permettant le transfert de l'énergie interne du soluté vers le bain thermique de la matrice, soit plus fort, à une température donnée pour le C_6H_6 que pour le C_6D_6 .

3.1.4.- *Quelques données sur les mouvements moléculaires du cyclohexane obtenues par d'autres méthodes physicochimiques.* Le cyclohexane cristallise dans une forme cubique (forme I) à 279,5°K, dont la structure

se maintient, d'après les travaux de Hassel et col.⁽¹⁴⁾ et de Krishnamurti⁽¹⁵⁾, jusqu'au moins 193°K. Par diverses méthodes, rayons X⁽¹⁶⁾, analyses calorimétriques⁽¹⁷⁾ et RMN⁽¹⁸⁾, on a montré l'existence d'une transformation de phase de premier ordre vers 186°K. La nouvelle forme cristalline (forme II), stable à 80°K n'est plus cubique et sa structure est très discutée dans la littérature (nous verrons ce problème en détail dans la section 4 de ce chapitre).

Des études par diffraction de rayons X à 93°K montrent l'apparition d'une nouvelle forme cristalline (forme III) qui coexiste avec la forme II quand les échantillons sont refroidis brusquement à partir de la température ambiante. On interprète ces résultats comme étant dûs au piégeage de la forme I, stable à haute température, sous une nouvelle forme qui est encore cubique, d'après Lonsdale et al.⁽¹⁹⁾, ou qui a une symétrie inférieure (monoclinique), d'après Renaud et Fourme⁽¹⁶⁾.

Lorsqu'on élève la température de l'échantillon trempé à 80°K, Renaud et Fourme⁽¹⁶⁾ ont trouvé que la forme III se transforme, irréversiblement, en forme II vers 145-150°K. D'autre part, dans la littérature on trouve des rapports indiquant que des bouleversements importants de l'édifice cristallin du cyclohexane ont lieu entre 145 et 150°K :

- La diffusion des radicaux benzyles piégés dans la matrice de C_6H_{12} ⁽²⁰⁾.
- L'émission d'une thermoluminescence du cyclohexane irradié par des rayonnements ionisants⁽²¹⁾.
- Les anomalies dans la courbe de la chaleur spécifique du C_6H_{12} (condensé à partir de la vapeur) en fonction de T⁽²²⁾.
- La recombinaison de radicaux cyclohexyles produits par irradiation γ du cyclohexane à 77°K (échantillons trempés)⁽²³⁾.

3.2.- L'INTERPRETATION DES RESULTATS DE NOTRE EXPERIENCE

Ayant pris connaissance de ces propriétés moléculaires du cyclohexane, l'interprétation des résultats de l'expérience décrite dans la section précédente est immédiate : à chaque transformation de l'édifice cristallin de la matrice de cyclohexane correspond une modification notable de la structure du spectre d'émission de fluorescence du benzène.

En effet, dans le spectre 1 de la figure 3, les deux composantes spectrales correspondent certainement à l'émission de molécules de benzène

"piégées" dans deux matrices de cyclohexane différentes, l'une correspondant à la forme cristalline I (BT, stable à basse température), l'autre à la forme III (HTT, métastable). Le fait que la structure des deux spectres soit identique, au déplacement diélectrique près, montrerait que les champs cristallins que les molécules de benzène "voient" dans les deux matrices sont similaires, ce qui prouverait que dans la controverse Renaud-Lonsdale, concernant la symétrie de la forme III, c'est le premier qui a raison, d'autant plus que le spectre correspondant à la forme cubique (composante HT, spectre 5) présente une structure différente.

Nous pouvons voir aussi sur la figure 3 comment, au dessus de 145°K, la composante HTT du spectre disparaît de façon irréversible, ce qui est en bon accord avec le dépiégeage de la forme III, métastable. Ensuite, le changement de phase, réversible entre la forme I et la forme II, se traduit dans notre expérience par la disparition brusque du spectre sans phonons (voir en fig.3 le passage des spectres 4 → 5 et 5 → 6).

Nous en concluons que le benzène est une bonne sonde électronique pour le cyclohexane.

4.- REFLEXIONS SUR LES PROPRIETES DU SYSTEME BENZENE-CYCLOHEXANE

4.1.- DONNEES PHYSICOCHEMIQUES DU SYSTEME

Timmermans (voir réf.(10), page 84) estime que les composés benzéniques sont souvent isomorphes avec leurs produits d'hydrogénation, de même que le groupe $-C\equiv C-$ forme des composants donnant des cristaux mixtes avec des corps qui ne diffèrent d'eux que par remplacement de ce groupe par $-CH=CH-$ ou $-Cu_2-Cu_2$ (par exemple les systèmes dibenzyle-tolane ou stilbène-tolane). Le fait que le système $C_6H_6-C_6H_{12}$ présente un minimum de température d'ébullition (C_6H_6 : T.E. $\approx 80,2^\circ C$; C_6H_{12} : T.E. $\approx 80,7^\circ C$; azéotrope : $T \approx 77,5^\circ C$ à 760 mm Hg ; composition : $\sim 45\%$ de C_6H_6 dans le mélange) soutient cette hypothèse de l'existence d'un isomorphisme de seconde espèce (nomenclature de Timmermans⁽¹⁰⁾).

Les mélanges liquides benzène-cyclohexane ont été étudiés à température ambiante par diffraction des rayons X : Ward⁽²⁴⁾ trouve deux pics indépendants de diffraction (en fonction de la concentration), indiquant, d'après lui, l'existence des solutions de type émulsif, dans lesquelles la phase dispersée est trop petite pour montrer l'effet Tyndall. Bell et Davey⁽²⁵⁾, par une

technique améliorée, observent trois pics de diffraction qu'ils interprètent comme étant dûs à l'existence dans le liquide des groupes de molécules avec un haut degré d'organisation et une courte durée de vie (groupes cybotactiques).

D'autre part Mascarelli et Pestallozza⁽²⁶⁾ et plus tard Kravchenko et Eremenko⁽²⁷⁾ remarquent l'existence d'un point d'eutexie dans ces mélanges, ce point se situe à $-42,5^{\circ}\text{C}$ et ~ 26 mols % de benzène. Cependant, comme nous l'avions déjà signalé en section 2.2, Timmermans (voir réfs en sect.2.2) avait signalé que le tracé des courbes de congélation ne correspondait pas au cas idéal. Contre l'hypothèse de formation d'un eutectique il y a aussi d'un côté l'observation par Garelli^(29') de l'anomalie crioscopique, et d'un autre côté nos résultats en fluorescence dans les solutions solides en fonction de la concentration, qui ont été discutés en section 2.2.

Benzène	Cyclohexane
-3°C [orthorombique] $\text{Pbca} \equiv D_{2h}^{15}$ $a = 7,460 \text{ \AA}$ $b = 9,666 \text{ \AA}$ $c = 7,034 \text{ \AA}$ 4 molec./maille $[126,8 \text{ \AA}^3/\text{molec.}]$	-5°C [cubique] $a = 8,80 \text{ \AA}$ 4 molec./maille $[170,4 \text{ \AA}^3/\text{molec.}]$
-195°C [orthorombique] $\text{Pbca} \equiv D_{2h}^{15}$ $a = 7,292 \text{ \AA}$ $b = 9,461 \text{ \AA}$ $c = 6,742 \text{ \AA}$ 4 molec./maille $[116,4 \text{ \AA}^3/\text{molec.}]$	-40°C [cubique] $a = 8,76 \text{ \AA}$ 4 molec./maille $[168,1 \text{ \AA}^3/\text{molec.}]$
	-70°C [cubique] $a = 8,41 \text{ \AA}$ 4 molec./maille $[148,7 \text{ \AA}^3/\text{molec.}]$

Tableau III.- Données cristallographiques des composants du système $\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_{12}$ établies sans ambiguïté.

4.2.- LES STRUCTURES CRISTALLINES DES COMPOSANTS DU SYSTEME

Les données cristallographiques pour le benzène à -3°C ⁽²⁸⁾ et à -195°C ⁽²⁹⁾ sont présentées dans le tableau III ; sa structure cristalline semble bien établie. Cependant ce n'est pas le cas pour le cyclohexane en ce qui concerne la structure de la forme cristalline II, ou forme BT, stable en dessous de 186°K . Pour la forme I, stable à haute température, il n'y a pas de difficultés ; tous les auteurs sont d'accord pour admettre une structure cubique à quatre molécules par maille. Dans le tableau III nous avons collecté les données concernant les paramètres cristallins à -5°C ⁽¹⁵⁾, -40°C ^(14b) et -70°C ^(14a). Il est intéressant de remarquer que le benzène entre -3°C et -193°C subit une contraction d'environ 8,6 % du volume de la maille cristalline, tandis que

pour le cyclohexane, en allant de -5°C à -70°C seulement, sa maille se contracte déjà de 12,5 %.

Maintenant, pour la structure cristalline de la forme II, la controverse est aigüe : en 1958 Krishnamurti⁽¹⁵⁾, d'après ses diagrammes Debye-Scherrer, conclue qu'elle est monoclinique, le groupe d'espace étant $C_m (\equiv C_s^3)$, et elle contient 8 molécules par maille élémentaire. Plus tard, en 1962, de nouvelles études aux rayons X⁽³⁰⁾, indiquent que la structure du cyclohexane reste cubique à 77°K , hypothèse qui est appuyée par des études d'absorption IR⁽³¹⁾, où l'on établit que la symétrie du site est D_3 . Cependant Le Roy et Lecomte⁽³²⁾ suggèrent, après des études IR, que le cristal est effectivement monoclinique, mais que le groupe facteur doit être $2/m (\equiv C_{2h})$. Des études de diffusion Raman⁽³³⁾ semblent confirmer cette hypothèse.

Les choses étant à ce point là, voici que Lippincott et col.⁽³⁴⁾ dans un tout récent travail sur l'absorption IR en lumière polarisée, et la diffusion Raman d'un laser à Argon sur le cristal de cyclohexane à basse température, proposent une structure orthorhombique D_{2h} , pour la forme II, stable en dessous de 186°K .

4.3.- LA SYMETRIE EFFECTIVE DES FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES DU BENZENE DANS LE SYSTEME

Dans le chapitre II de ce mémoire, nous avons démontré comment l'effet de la matrice se traduit par un abaissement de la symétrie effective de la molécule soluté, afin d'expliquer la structure des spectres électroniques observés dans ces conditions expérimentales.

Considérons la transition ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ (région spectrale de $2650 \text{ \AA}$), bien étudiée en phase gazeuse, où les seuls modes actifs dans le spectre appartiennent à la classe de symétrie E_{2g} du groupe D_{6h} (voir Chap.II et réfs. y afférent). L'analyse de la fluorescence dans le système $C_6H_6 - C_6H_{12}$ à basse température⁽³⁵⁾ (voir aussi seconde partie de ce mémoire) montre l'activité, en plus des modes e_{2g} (les plus actifs, surtout la vibration ν_6), de modes de symétrie A_{1g} (très faibles, notamment la vibration ν_1) et E_{1g} (extrêmement faibles ; vibration ν_{10}), qui sont strictement interdits pour une telle transition dans l'hypothèse d'une symétrie hexagonale D_{6h} .

Pour rendre compte de l'activité de ces modes interdits, une réduction de symétrie $D_{6h} \rightarrow D_{2h} (\equiv V_h)$ est suffisante.

Nous concluons donc⁽³⁵⁾ que la symétrie minimum du champ de potentiel que les molécules de benzène subissent est D_{2h} . Cette symétrie est évidemment la résultante de la symétrie moléculaire et de la symétrie du site cristallin. Il semble que nos résultats s'accordent le mieux avec les interprétations de Lippincott et col.⁽³⁴⁾ d'une symétrie du groupe facteur D_{2h} pour la forme II du cyclohexane.

4.4.- QUELLE EST LA STRUCTURE DU SYSTEME ?

L'extraordinaire finesse des bandes vibroniques dans les spectres électroniques du benzène en solution, même relativement concentrée ($\sim 5\%$ en volume), dans le cyclohexane est un critère indiquant que le champ de potentiel est identique pour toutes les molécules du soluté, car, s'il n'en était pas ainsi, s'il y avait une multiplicité de sites donnant chacun un potentiel légèrement différent, le déplacement diélectrique induit par le solvant serait aussi différent pour chaque molécule ; on aurait donc une distribution statistique pour l'énergie de la transition électronique en question, se traduisant par l'apparition d'une bande large (c'est le cas des matrices vitreuses, ou des matrices cristallines des paraffines linéaires). Nous pouvons affirmer donc que dans le système $C_6H_6-C_6H_{12}$, le benzène n'est pas piégé dans des interstices, défauts, etc. ; mais, par contre, il s'agit d'une structure ordonnée, la molécule du soluté occupant toujours des sites identiques.

Maintenant la question se pose de savoir quelle est la nature de ces sites. S'agit-il de sites de substitution dans la maille cristalline du cyclohexane, ou bien notre système appartient-il à la catégorie des composés d'inclusion (voir Chap.II, sect.1.5) ? La question n'est pas oisive, surtout à cause des implications qu'elle comporte. En effet, il est connu que très souvent dans les composés d'inclusion (voir réfs. Chap.II, sect.1.5) la molécule incluse induit chez la matrice une cristallisation suivant des formes dont la symétrie est différente de celle présentée dans la cristallisation à l'état pur.

On peut voir, d'après les modèles moléculaires, que la molécule de cyclohexane est beaucoup plus grande que celle de benzène (environ deux fois et demie plus grande selon l'axe perpendiculaire au cycle) ; on pourrait penser que la substitution de l'une par l'autre créerait dans le cristal des défauts qui ne seraient pas tous identiques. Cependant il est facile d'imaginer

que dans ces cristaux moléculaires, tenus par des forces très faibles, l'impureté de benzène peut induire autour d'elle une cristallisation qui assurerait un empilement et une symétrie plus grande.

L'hypothèse de la formation d'un composé d'inclusion expliquerait l'apparente contradiction entre nos résultats en luminescence et ceux de l'analyse thermique ; effectivement, quand on refroidit des mélanges à 50 %, il y a évidemment trop de benzène à "inclure" ; l'analyse thermique "voit" donc la précipitation de l'excès de benzène et de l'excès de cyclohexane ; et ainsi de suite jusqu'à l'arrivée de quelque chose qui ressemble à un eutectique. Cependant notre technique, qui "voit localement" nous montre que le refroidissement des mélanges à 50 % conduit à la précipitation des cristaux où l'on détecte déjà le spectre sans phonons correspondant au benzène inclus dans le cyclohexane. Cette "inclusion" doit nécessairement se traduire aussi par une anomalie cryoscopique.

Nous pourrions extrapoler encore davantage cette hypothèse et admettre que le cyclohexane se présente, à basse température, tantôt sous la forme monoclinique, comme le "voit" Le Roy⁽³²⁾, tantôt orthorombique, comme il est "vu" par Lippincott⁽³⁴⁾, en fonction des impuretés qui l'accompagnent (et des techniques de préparation des échantillons) ; ... mais nous n'oserons évidemment pas aller si loin. Il faudrait pour cela que des études radiocristallographiques du cyclohexane dopé au benzène soient faites préalablement.

5.- CONCLUSIONS GENERALES

Dans ce chapitre, nous nous sommes efforcés de démontrer comment notre méthode de la "sonde électronique" aide à résoudre (ou à mieux poser parfois) certains problèmes physicochimiques.

L'application de la méthode au problème de la dispersion dans les solutions solides nous permet d'énoncer les deux thèses suivantes :

10^{ème} THESE : Le benzène ne se disperse pas moléculairement dans les matrices d'hydrocarbures paraffiniques linéaires, mêmes à des concentrations relativement faibles ($< 10^{-2}$ M) ; à de très faibles concentrations, il est dispersé dans des sites interstitiels non équivalents.

11^{ème} THESE : Le benzène se disperse moléculairement dans la matrice solide de cyclohexane déjà à des concentrations relativement élevées ($> 5.10^{-1}$ M) ; les sites occupés par le benzène dans la matrice sont tous équivalents.

L'application de la méthode au problème du polymorphisme cristallin de la matrice de cyclohexane, et l'examen de la structure de nos spectres nous conduit à énoncer la

12^{ème} THESE : L'éclatement des spectres électroniques du benzène en deux composantes (séparées de 81 cm^{-1} en F ; de 59 cm^{-1} en P) pour les solutions dans le cyclohexane cristallisées par trempe, est dû à la coexistence à basse température de deux formes cristallines, dont l'une est métastable.

Des considérations sur les propriétés du système benzène-cyclohexane et de la comparaison de la structure du spectre de la transition ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ en phase gazeuse et en solution solide en résulte une thèse encore et quelques hypothèses (*) :

13^{ème} THESE : La symétrie effective des fonctions d'onde électroniques du benzène en solution solide dans le cyclohexane est D_{2h} ($\equiv V_h$) ; par conséquent la symétrie minimum du champ cristallin dans la cavité d'inclusion de la matrice est aussi D_{2h} .

1^{ère} HYPOTHESE : Le benzène forme un composé d'inclusion avec le cyclohexane.

2^{ème} HYPOTHESE : Le benzène "induit" la cristallisation du cyclohexane, à basse température, sous une forme autre que l'habituelle.

(*) Terme de philosophie. Supposition d'une chose possible ou non de laquelle on tire une conséquence. "Aristote aussi grand philosophe que Platon et bien meilleur physicien, au lieu de se perdre comme lui dans la région des hypothèses", Buffon, Hist. anim., chap.V, Oeuvres, t.III, p.117(36).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 64, 1247 (1967)
- (2) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, L.GRAJCAR, J.Chim.Phys., 63, 194 (1966)
- (3) A.I.KITAIGORODSKII, Acta.Cristal., 18, 585 (1965)
- (4) J.KAHANE-PAILLOUS, S.LEACH, 4^{ème} Réunion Européenne de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, Italie (Septembre 1959) ; Adv.Mol.Spectr., Pergamon (London) page 398 (1962)
- (5) C.BACHARACH, Thèse 3^{ème} Cycle, Grenoble (1965)
- (6) A.I.KITAIGORODSKII, "Organic Chemical Crystallography", Consultants Bureau, (N.Y.), (1961)
- (7) E.R.BERNSTEIN, S.D.COLSON, D.S.TINTI, G.W.ROBINSON, J.Chem.Phys., 48, 4632 (1968)
- (8) G.E.BACON, N.A.CURRY, S.A.WILSON, Proc.Roy.Soc., A279, 98 (1964)
- (8') R.LOPEZ-DELGADO, Résultats non publiés
- (9) L.KOFLER, A.KOFLER, "Thermo-Mikro-Methoden", Verlag Chemic Weinheim (1954)
- (10) J.TIMMERMANS, "Les solutions concentrées", Masson, Paris, p.173 (1936)
- (11) MASCARELLI, PESTALOZZA, SETO, cités par J.Timmermans (voir réf.(10), page 99-100)
- (12) G.W.ROBINSON, J.Mol.Spectr., 6, 58 (1961)
- (13) G.W.ROBINSON, R.P.FROSCH, J.C.P., 37, 1962 (1962)
- (14) a) O.HASSEL, H.KRINGSTAD, Tids.Kemi Bergvesen, 10, 128 (1930)
b) O.HASSEL, A.M.SOMMERFELDT, Z.Phys.Chem., B40, 391 (1938)
- (15) G.S.R.KRISHNAMURTI, Ind.J.Phys., 32, 460 (1958)
- (16) M.RENAUD, R.FOURME, J.Chim.Phys., 63, 27 (1966)
- (17) J.G.ASTON, G.J.SZASZ, H.L.FINK, J.A.C.S., 65, 1135 (1943)
- (18) E.R.ANDREWS, R.G.EADES, Proc.Roy.Soc., A216, 398 (1953)
- (19) K.LONSDALE, H.SMITH, Phil.Mag., 28, 615 (1939)
- (20) L.GRAJCAR, S.LEACH, 6th International Symposium on Free Radicals, University of Cambridge, p.A1 (1963)

- (21) J.BULLOT, A.DEROULEDE, F.KIEFFER, J.Chim.Phys., 63, 150 (1966)
 - (22) A.DWORKIN, Intervention à la XV^e Réunion de la Société de Chimie Physique, Paris, (Juin 1965)
 - (23) H.SZWARC, J.Chim.Phys., 59, 1067 (1962)
 - (24) H.K.WARD, J.C.P., 7, 141 (1939)
 - (25) P.H.BELL, W.P.DAVEY, J.C.P., 9, 441 (1941)
 - (26) L.MASCARELLI, U.PESTALOZZA, Gaz.Chim.Ital., 38(1), 38 (1908)
 - (27) V.M.KRAVCHENKO, A.P.EREMENKO, Zhur.priklad.Khim., 23, 613 (1950)
 - (28) E.G.COX, D.W.J.CRUICKSHANK, J.A.S.SMITH, Proc.Roy.Soc. (London), A247, 1 (1958)
 - (29) B.M.KOJEN, Zhur.Fiz.Khim., 28, 566 (1954)
 - (29') GARELLI, Gaz.Chim.Ital., 34II, 101 (1904)
 - (30) K.LEIBLER, J.PRZEDMOJSKI, J.C.P., 59, 1084 (1962)
 - (31) D.A.DOWS, J.Mol.Spectr., 16, 302 (1965)
 - (32) M.A.LE ROY, M.J.LECOMTE, Compt.Rend., 260, 6079 (1965)
 - (33) M.ITO, Spectrochim.Acta, 21, 2063 (1965)
 - (34) R.J.OBREMSKI, C.W.BROWN, E.R.LIPPINCOTT, J.C.P., 49, 185 (1968)
 - (35) R.LOPEZ-DELGADO, S.LEACH, J.Chim.Phys., 61, 1636 (1964)
 - (36) E.LITRE, Dictionnaire de la Langue Française, t.4, p.699, Gallimard-Hachette (1966)
-

C H A P I T R E VI

L'EFFET DE LA TEMPERATURE ET LES BANDES "SATELLITES" DANS LE SYSTEME BENZENE-CYCLOHEXANE

Dans ce sixième et dernier chapitre concernant l'effet de matrice, autrement dit, les interactions soluté-solvant, nous allons examiner dans la première section la nature de certaines bandes (satellites) qui apparaissent dans les spectres électroniques du benzène en solution solide dans le cyclohexane et qui n'ont pas de correspondance dans les spectres en phase gazeuse. Dans la section 2 nous allons étudier systématiquement les variations de la structure des spectres de notre système en fonction de la température ; l'interprétation des phénomènes singuliers que nous observons dans ces expériences nous pousse à aventurer l'hypothèse d'un déséquilibre thermique du soluté par rapport à la matrice à très basse température sous l'action du rayonnement électromagnétique ; ce qui nous oblige en section 3 à réfléchir à nouveau sur la structure du système en rapport avec les théories des spectres sans phonons (effet Mössbauer).

1.- LES BANDES "SATELLITES"

1.1.- LE PHENOMENE DES "MULTIPLETS"

Dans le chapitre précédent nous avons vu (section 3) comment dans les échantillons trempés il y avait un éclatement de chaque bande du spectre à cause de la coexistence de deux formes cristallines du cyclohexane (le déplacement diélectrique des spectres du benzène étant différent dans chacune des formes). Maintenant par un recuit soigneux (voir Chap.I) nous éliminons la forme cristalline métastable : en principe seulement la composante BT du spectre doit rester à 77°K. Cependant, si on examine, par exemple, la première bande intense (de la progression $[0,0] \pm v_6 \pm n \times v_1$) de la transition ${}^1B_{2u} \rightarrow A_{1g}$ on voit qu'elle est encore très complexe (voir fig.1). Elle émerge d'un fond continu dégradé vers le rouge en émission et vers le bleu en absorption ;

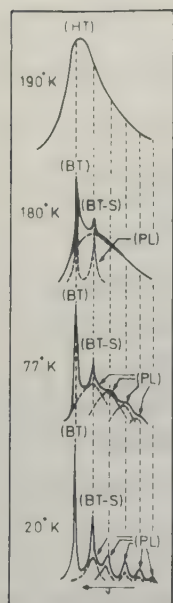


Fig.1- la bande principale et les bandes satellites en fluorescence (schématique) en fonction de T.

en plus, aussi bien en émission qu'en absorption, on trouve vers le rouge des bandes "satellites" qui ne peuvent pas être analysées à première vue en termes de fréquences de vibrations propres de la molécule. Parmi ces bandes il y en a une qui ne montre pas d'effet isotopique (du point de vue de la différence de fréquence avec la bande principale) et dont l'intensité relative ne varie pas avec la température. Cette bande est séparée de la bande principale d'environ 35 cm^{-1} en fluorescence. En phosphorescence nous voyons aussi, à environ 25 cm^{-1} , vers le rouge, des bandes intenses, une bande satellite qui a les mêmes propriétés.

Nous interprétons cette bande comme provenant de l'émission (ou absorption) de molécules de benzène qui sont différemment orientées dans la cavité d'inclusion. Il n'est pas question d'imaginer que cette bande provient d'un éclatement par levée de dégénérescence des modes de vibration dégénérés de la molécule à cause de la perte de symétrie originée par l'effet du champ cristallin, car s'il en était ainsi, le "splitting" devrait être le même en fluorescence et en phosphorescence, puisqu'il s'agit, dans les deux transitions, des mêmes vibrations de l'état $^1A_{1g}$; d'autre part le "splitting" devrait être différent pour le C_6D_6 , or, ce n'est pas le cas; s'il s'agissait d'une levée de dégénérescence, cette bande satellite (il faut dire, de très faible intensité) ne devrait accompagner que les bandes où interviennent des vibrations dégénérées; cependant, en phosphorescence, la bande satellite (à 25 cm^{-1} vers le rouge) accompagne une

bande intense attribuée sans ambiguïté à la vibration ν_5 de la classe B_{2g} , qui, comme sa notation l'indique, n'est pas dégénérée.

A propos de ce problème de la levée de dégénérescence dans la solution solide, nous sommes formellement en désaccord avec Spaugler et al.⁽¹⁾. Ces auteurs attribuent certaines bandes qui apparaissent dans la fluorescence du benzène, dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres, à des composantes du splitting des vibrations dégénérées de la classe E_{2u} . Or, comme nous le verrons dans la seconde partie de ce mémoire, lors de l'analyse des spectres, nous pouvons analyser toutes les bandes des spectres d'émission de la fluores-

cence et de la phosphorescence exclusivement(*) en termes des fréquences de vibrations trouvées en phase gazeuse pour l'état $^1A_{1g}$ sans changement de valeur significatif. Si cette levée de dégénérescence existe, la grandeur de l'éclatement est en tout cas inférieure au pouvoir séparateur de notre spectrographe ($< 2 \text{ cm}^{-1}$).

Une autre explication de l'apparition de cette bande satellite consisterait à supposer l'existence d'une quatrième forme cristalline du cyclohexane, stable à basse température. En faveur de cette hypothèse, il y a le fait suivant : les rapports entre l'écartement des fréquences en F et en P, d'une part entre la forme III (HTT) et la forme II (BT), et d'autre part entre cette hypothétique forme IV et la forme II, sont sensiblement les mêmes (voir Chap.V, sect.3) :

$$\Delta_F(\text{III-II}) = 81 \text{ cm}^{-1} ; \quad \Delta_P(\text{III-II}) = 59 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta'_F(\text{II-IV}) = 35 \text{ cm}^{-1} ; \quad \Delta'_P(\text{II-IV}) = 25 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_F/\Delta_P = \sim 1,38$$

$$\Delta'_F/\Delta'_P = \sim 1,40$$

Cependant, sans écarter définitivement cette possibilité, il nous semble difficile que cette forme, qui doit être métastable dans le domaine de stabilité de la forme II, ait pu se soustraire aux traitements thermiques très poussés auxquels nous avons soumis nos échantillons... à moins que toutes les deux soient stables dans le même domaine de température, ce serait une nouvelle forme allotropique, et la proportion de l'une dans l'autre dépendrait des conditions (telles que de cristallisation, présence de certaines impuretés) qui nous échappent jusqu'à maintenant.

1.2.- LES PHONONS LOCALISES

La bande principale (transition sans phonons) se détache d'un fond continu qui s'étale vers les faibles fréquences en émission et vers les grandes

(*) Evidemment, il ne faut pas oublier le problème qui nous occupe, celui des bandes satellites ; donc, je dis "exclusivement" à l'"exclusion" de ces bandes qui sont ni plus ni moins que la "répétition" du spectre décalé en bloc par rapport au spectre le plus intense.

fréquences en absorption. Quand on augmente la température, l'intensité de ce fond continu (bande large PL, fig.1) augmente aux dépends de la raie sans phonons, laquelle s'élargie faiblement (voir au Chap.II la discussion sur l'effet Mössbauer électronique). Si maintenant on baisse la température, le fond diminue d'intensité et devient structuré (voir fig.1).

La différence entre la fréquence de ces bandes et la fréquence de la bande $[0,0]$ (transition purement électronique) donne des valeurs qui ne correspondent ni à des modes normaux de vibrations de la molécule, ni à leurs combinaisons. Cependant si l'on considère la différence de fréquences entre ces bandes et la bande principale (à laquelle on peut sans doute les rattacher), on trouve des valeurs de fréquences qui tombent dans le domaine des énergies des vibrations des réseaux cristallins⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

Nous pouvons donc les considérer comme provenant du couplage entre les vibrations propres de la molécule et de vibrations externes, qui, en phase gazeuse sont nulles, mais quand la molécule est plongée dans le puits de potentiel constitué par la cavité d'inclusion, les mouvements translationnels et librationnels sont quantifiés et deviennent des vibrations externes de la molécule.

L'explication de la question, pourquoi en émission ce sont les composantes Stokes qui interviennent, tandis qu'en absorption, ce sont les composantes anti-Stokes qui sont actives, est immédiate si l'on tient compte du principe de Franck-Condon (voir le diagramme de configuration de la figure 11, sect.1.6, Chap.II). Ce qui n'est pas encore aussi clair pour nous, c'est pourquoi ces vibrations externes semblent être plus actives en absorption qu'en émission.

Nous avons mesuré ces fréquences (différences entre la bande principale et les bandes satellites) pour le C_6H_6 et le C_6D_6 et l'on observe un effet isotopique :

$$\left[\begin{array}{l} C_6H_6 \text{ (absorption à } 4^\circ K) : 33, 53, 72, 88 \text{ cm}^{-1} \\ C_6D_6 \text{ (absorption à } 20^\circ K) : 48, 84, 108, 141 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right]$$

L'analyse de ces bandes, c'est-à-dire leur attribution à tel ou tel mode de rotation ou de translation est quasiment impossible, car les fréquences de ces modes externes sont fonction du potentiel auquel la molécule est soumise et ce potentiel est fonction de la matrice.

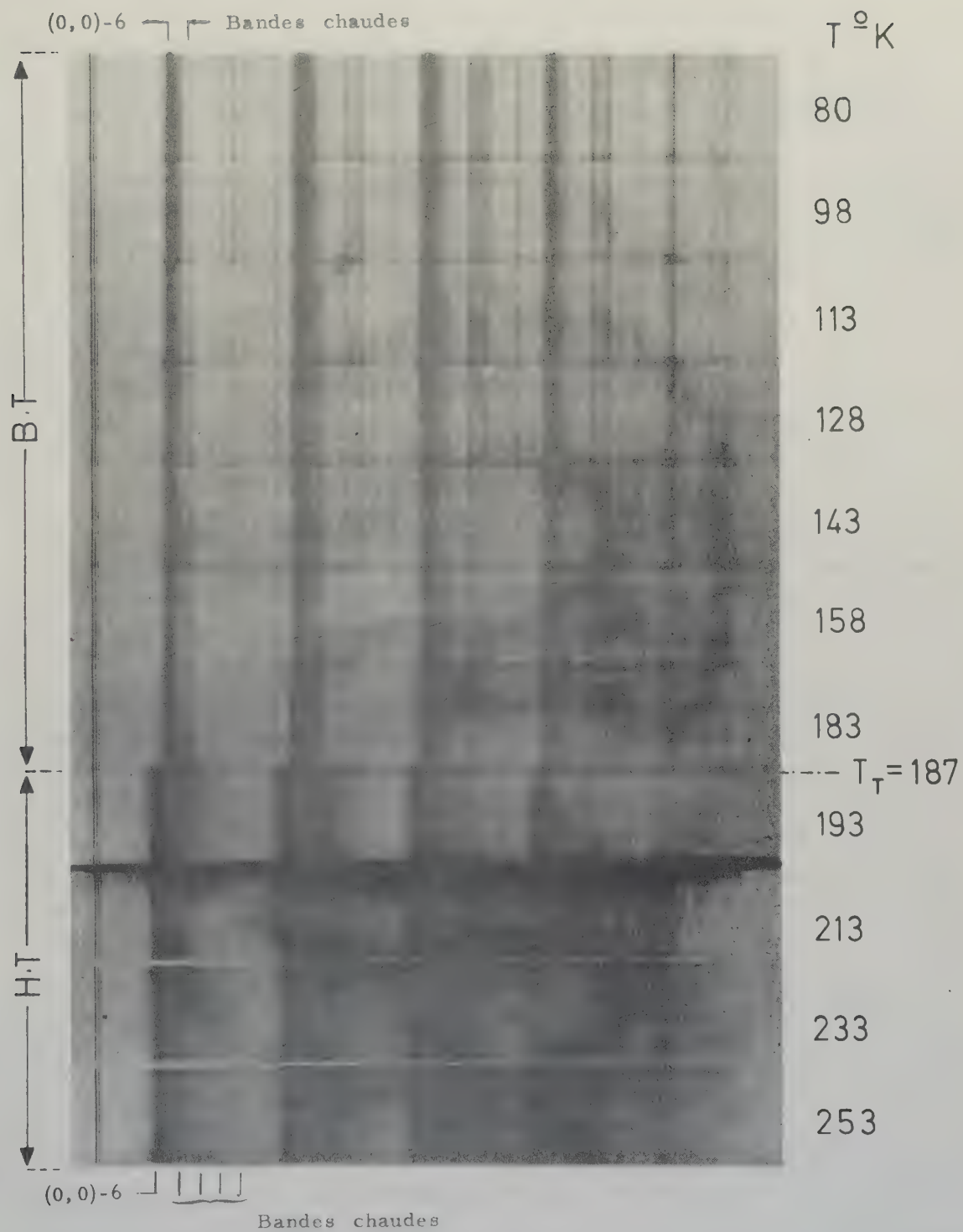


Fig. 2 Spectres de fluorescence du C_6H_6 en fonction de la température

2.- L'EFFET DE LA TEMPERATURE : LES "BANDES CHAUDES"

2.1.- L'ETUDE DE LA FLUORESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

En plus des bandes satellites (multiplets et phonons localisés) dont on vient de parler dans la section précédente, nous avons trouvé une autre bande, très faible à 77°K, située à environ 145 cm^{-1} vers le rouge de tous les membres de la progression principale ($[0,0] \pm \nu_6 \pm n \times \nu_1$) aussi bien en fluorescence qu'en absorption. Le fait que 753 cm^{-1} ($608(\nu_6) + 145(\nu_R) = 753$) ne correspond à aucune des 30 vibrations normales de la molécule et surtout le comportement singulier de ces bandes en fonction de T nous avait poussés à expliquer le phénomène⁽⁶⁾⁽⁷⁾ en invoquant un couplage entre l'excitation électronique et de vibrations externes, du genre "phonons localisés" dont on a parlé plus haut, qui seraient excitées simultanément à l'état $^1B_{2u}$ et $^1A_{1g}$.

Maintenant, nous pouvons proposer une toute autre explication, beaucoup plus cohérente avec les faits expérimentaux, mais qui bouleverse quelque peu nos conceptions sur les mécanismes de relaxation dans les matrices cristallines. Mais, voyons d'abord quels sont ces faits expérimentaux.

2.1.1.- *L'effet de la température.* Nous avons préparé une solution diluée de benzène (et de quelques uns de ses dérivés isotopiques deutériés, voir plus bas), l'échantillon étant recuit convenablement pour éliminer la forme cristalline III du cyclohexane (voir Chap.V, sect.3). Nous avons ensuite, d'une part excité l'émission de la fluorescence en fonction de T, jusqu'à la température de fusion de la solution, d'autre part, nous avons enregistré les spectres d'absorption (par réflexion sélective, voir Chap.I) en fonction aussi de la température.

Les résultats en fluorescence sont montrés sur la figure 2. Nous y voyons effectivement les bandes, appelées "satellites" par le passé⁽⁶⁾⁽⁷⁾, qui peuvent être analysées provisoirement comme

$$[0,0] - \nu_6 - 145 - n \times \nu_1$$

et dont l'intensité relative par rapport à l'intensité des bandes de la progression principale augmente sensiblement avec la température.

Vers 113°K on voit très faiblement une nouvelle bande "satellite" séparée de la bande principale d'environ $2 \times 145 \text{ cm}^{-1}$; vers le rouge toujours.

Au fur et à mesure que la température augmente, l'intensité relative et le nombre de ces "satellites" augmentent aussi : à 223°K le premier satellite a une intensité comparable à celle de la bande principale, tandis que l'on en dénombre jusqu'à cinq de ces satellites, associés à chaque bande de la progression principale. La séparation entre les satellites semble être, en première analyse de l'ordre de 145 cm^{-1} , cependant, à haute température, où ils sont nettement visibles, la largeur considérable des bandes interdit la mesure précise des fréquences.

Le même type d'expériences ont été faites en absorption (réflexion sélective) ; nous y voyons aussi l'apparition vers le rouge de la progression principale des satellites à 1, 2, ..., $n \times 145 \text{ cm}^{-1}$ (en première approximation) et dont l'intensité relative augmente avec la température ; cependant nous pouvons affirmer que cette augmentation d'intensité, pour une température donnée, est beaucoup moins grande que celle observée en fluorescence.

La première bande de la progression principale ($[0,0]$ - 608) et la première bande de satellite ($[0,0]$ - 753) d'un grand nombre de spectres pris à différentes températures, ont été enregistrées dans un microdensitomètre Joyce (voir Chap.I). Un échantillon de ces enregistrements est montré dans la figure 3. Les intensités des bandes ont été mesurées simplement en mesurant leur hauteur par rapport à la ligne de base de l'appareil. Ensuite nous avons tracé le graphique de la figure 4, où l'on a exprimé $\ln I_p/I_s$ en fonction de $1/T$; la mesure graphique de la pente nous donne la valeur de E , qui rentre dans l'expression de Boltzman

$$I_p/I_s = e^{-\frac{E}{KT}}$$

Nous sommes conscients des imprécisions de nos mesures :

- a) La température, quoique d'une constance remarquable ($< \pm 0,1^\circ\text{C}$) présente une indétermination pour la valeur absolue du fait de l'imprécision dans la détermination du point 0 du thermocouple, d'une part, et de la réponse du potentiomètre de l'autre.
- b) Bien que la région spectrale soit pratiquement la même ($\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ de différence), il se peut que la réponse de la plaque photographique ne soit pas linéaires pour les deux bandes.

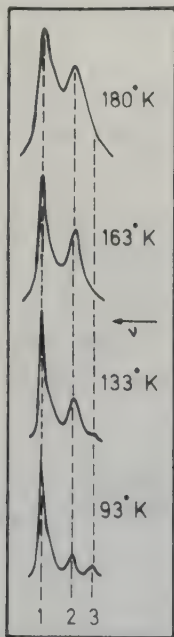


Fig.3- Comportement de la bande principale et la bande satellite (en fluorescence) en fonction de la température (schématique)

des, l'une étant très intense, l'autre, très faible.

c) L'assimilation de la hauteur de la bande à son intensité est une manipulation assez grossière, d'autant plus qu'il s'y superpose le fond continu des phonons.

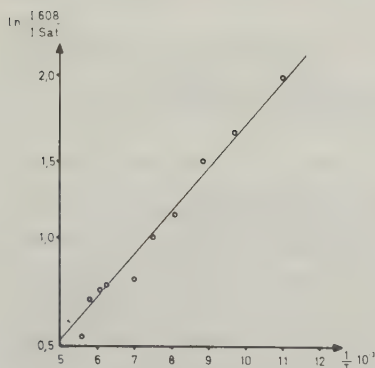


Fig. 4- Variation du rapport d'intensité entre la bande principale et la bande satellite en fonction de T.

Cependant, en tenant compte de ces faits, nous pouvons admettre des erreurs dans l'emplacement de nos points de l'ordre de 20 %. Nous voyons donc sur le graphique que ces points s'alignent assez bien sur une droite dont la pente

$$E = 150 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$$

On peut dire alors que le phénomène obéit à la loi de Boltzman, et l'on constate en même temps que l'énergie E du niveau peuplé thermiquement, à l'état de départ ($^1B_{2u}$) de la transition de fluorescence, ne correspond à la fréquence d'aucun mode normal de vibration du benzène.

2.1.2.- *L'effet de la matrice.* Le spectre d'émission de la fluorescence du benzène a été étudié, aussi en fonction de la température, dans les matrices de

cyclopentane et de cyclooctane. Dans ces deux matrices, nous observons qualitativement le même phénomène : la bande "satellite" dont l'intensité relative augmente avec T se situe à environ (*) 145 cm^{-1} vers le rouge des bandes principales, comme dans les solutions de cyclohexane. On constate aussi, notamment dans la matrice de cyclooctane, la présence d'autres satellites à $2, 3, 4 \times 145 \text{ cm}^{-1}$ (approximativement) vers le rouge des bandes de la progression principale, à des températures plus élevées. Dans la matrice de cyclopentane, vers 120°K , le spectre de fluorescence du benzène change brusquement d'aspect, les bandes deviennent très larges ; ceci traduit l'existence d'un changement de phase cristalline dans la matrice, mise en évidence aussi par d'autres techniques expérimentales ⁽⁸⁾ (c'est encore une illustration de notre

(*) Les bandes observées dans ces deux matrices sont beaucoup plus larges que celles trouvées dans les solutions de cyclohexane ; l'imprécision sur les mesures des fréquences est en conséquence beaucoup plus grande ; en toute rigueur, nous ne pouvons donc pas dire s'il s'agit strictement de la même fréquence.

méthode de la "sonde électronique" - voir Chap.V) ; près de la fusion on ne dénombre encore qu'un satellite, quoiqu'il faut tenir compte du fait que cette température est relativement basse ($\sim 179^\circ\text{K}$), et les bandes très larges et diffuses.

En tenant compte de la note en bas de la page 109, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas d'effet remarquable de la matrice sur la fréquence de cette bande satellite.

2.1.3.- *L'effet isotopique.* La fluorescence des solutions diluées dans le cyclohexane d'une série de dérivés isotopiques deutériés du benzène a été étudiée en fonction de la température dans les mêmes conditions expérimentales que pour les solutions de C_6H_6 (voir sect.2.1.1). Dans tous les cas étudiés, on trouve des bandes satellites du côté des faibles fréquences des bandes principales, dont l'intensité relative augmente rapidement avec la température, et comme dans le cas du C_6H_6 , entre 110 et 120°K, on commence déjà à voir d'autres "quasi-harmoniques". L'intensité relative de ces bandes satellites et son augmentation avec la température semble être qualitativement la même pour tous les benzènes étudiés (nous n'avons pas fait de mesures quantitatives). La mesure des fréquences montre l'existence d'un net effet isotopique.

2.1.4.- *L'interprétation du phénomène.* Des résultats expérimentaux ci-dessus rapportés, on peut tirer les deux conclusions suivantes :

a) L'effet de la température montre qu'il s'agit des niveaux d'énergie, dans l'état électronique de départ de la transition, peuplés thermiquement.

b) L'absence d'effet de matrice sur la fréquence, en même temps que l'existence d'un effet isotopique, prouvent que ce sont des vibrations caractéristiques du soluté qui entrent en jeu.

Le problème consiste maintenant à savoir si ces vibrations caractéristiques sont externes (libration, translation) ou internes (modes normaux). L'absence d'effet de matrice fait penser qu'il s'agit de vibrations internes ; quoiqu'on puisse toujours imaginer que, les matrices employées étant toujours des hydrocarbures paraffiniques cycliques (rien que des groupements $-\text{CH}_2-$), la molécule du soluté "voit" un potentiel qui ne serait pas très différent d'une matrice à l'autre.

Voyons maintenant quel est le mécanisme d'émission de ces bandes satellites. Prenons le cas du benzène - h_6 ; nous avons déjà dit que 753 cm^{-1} ne correspond à aucun mode normal de vibration de la molécule ; d'autre part, étant donné qu'il s'agit d'une "bande chaude" (effet thermique) située vers le rouge par rapport à la bande $[0,0]$, nécessairement elle est une combinaison des vibrations, les unes excitées à l'état ${}^1\text{B}_{2u}$ et les autres, à l'état ${}^1\text{A}_{1g}$. Vue la grande intensité de la première bande satellite à "haute température" il est raisonnable de penser que l'une de ces vibrations excitées est la $\nu_6(\text{e}_{2g})$ (voir dans la seconde partie la justification de cet argument), dont la fréquence est de 608 cm^{-1} à l'état ${}^1\text{A}_{1g}$, et de 519 cm^{-1} à l'état ${}^1\text{B}_{2u}$. Les règles de symétrie qui gouvernaient cette transition exigent que le produit des représentations des autres vibrations, qui se combinent pour donner lieu à notre bande, soit totalement symétrique. Or, ceci n'est possible que si l'on a la même vibration excitée simultanément dans les deux états électroniques. Nous

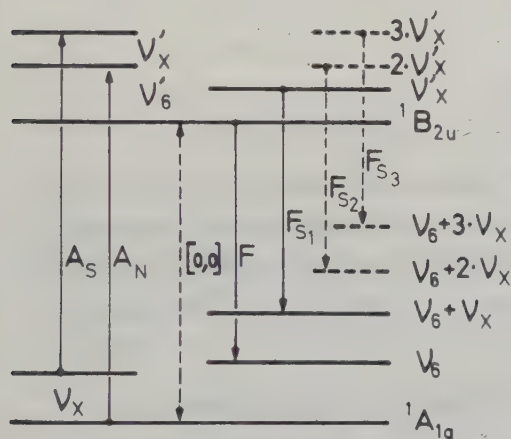


Fig.5- Diagramme de niveaux d'énergie montrant les transitions normale et satellite
 A_N = absorption normale
 A_S = absorption satellite
 F_N = fluorescence normale
 F_S = fluorescence satellite
 $[0,0]$ = transition purement électronique.

pouvons donc proposer comme origine de ces bandes les diagrammes d'énergie (en absorption et en émission) de la figure 5, où ν_x et ν'_x sont les fréquences de cette vibration inconnue à l'état fondamental et à l'état excité respectivement. Etant donné la fréquence absolue de la bande satellite, il faut écrire que

$$\Delta\nu = \nu_x - \nu'_x = 145 \text{ cm}^{-1}$$

Après les travaux d'Ingold et col.⁽⁹⁾, aussi bien par l'étude IR que par l'étude des spectres électroniques (absorption et émission), on connaît assez bien les fréquences des vibrations du benzène en phase gazeuse dans les états électroniques fondamentaux (${}^1\text{A}_{1g}$) et excités (${}^1\text{B}_{2u}$). La fréquence de vibration la plus petite est celle du mode ν_{16} , appartenant à la classe de symétrie E_{2u} (voir seconde partie, à propos des modes de vibration du benzène)

$$\left. \begin{aligned} \nu_{16}({}^1\text{A}_{1g}) &= 405 \text{ cm}^{-1} \\ \nu'_{16}({}^1\text{B}_{2u}) &= 244 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \Delta\nu = 161 \text{ cm}^{-1}$$

Effectivement ces auteurs⁽⁹⁾ trouvent dans les spectres d'absorption et d'émission en phase gazeuse des progressions qui répondent à l'analyse :

$$[0,0] \pm \nu_6(e_{2g}) \mp 161 \pm n \times \nu_1(a_{1g})$$

$$[0,0] \pm \nu_6 \mp 2 \times 161 \pm n \times \nu_1$$

$$[0,0] \pm \nu_6 \mp 3 \times 161 \pm n \times \nu_1$$

Ces progressions, appelées séquences, présentent une activité remarquable : à 300°K la première séquence donne des bandes d'une intensité comparable à celle des bandes de la progression principale ($[0,0] \pm \nu_6 \pm n \times \nu_1$). Le diagramme de niveaux d'énergie que l'on peut construire pour ces séquences est le même que celui de la figure 5.

La différence $\Delta\nu_{(\text{gaz})} - \Delta\nu_{(\text{sol.})} = 16 \text{ cm}^{-1}$ est trop grande compte tenu de la précision de nos mesures de fréquences ($< 1 \text{ cm}^{-1}$). Cependant si l'on suppose l'existence d'un effet de la matrice sur la dynamique interne de la molécule du soluté (voir Chap.V, sect.1.4.1), qui changerait les fréquences de vibration de ce dernier, on pourrait retrouver notre compte et tenter de faire correspondre nos bandes satellites aux séquences de la phase gazeuse.

Nos analyses de la fluorescence et de la phosphorescence montrent (voir seconde partie) que dans nos conditions expérimentales les fréquences de vibration de l'état fondamental sont changées en général de moins de 5 % ; dans le cas qui nous concerne, la fréquence du mode $\nu_{16}(e_{2u})$ vaut 402 cm^{-1} dans la solution de cyclohexane, et 405 cm^{-1} dans le gaz.

Par contre dans notre tentative d'analyse du spectre d'absorption du benzène, pour retrouver l'"image spectroscopique" de la fluorescence (voir seconde partie) nous sommes obligés de changer substantiellement la valeur de la fréquence de certaines vibrations, notamment des vibrations hors le plan. C'est précisément le cas de la vibration $\nu'_{16}(e_{2u})$, qui rentre dans une combinaison relativement très active en fluorescence ($[0,0] - \nu_{16}(e_{2u}) - \nu_{11}(a_{2u})$), et pour retrouver la bande correspondante en absorption, la fréquence de Ingold⁽⁹⁾ de 244 cm^{-1} doit être changée à 257 cm^{-1} .

Nous avons maintenant

$$\Delta\nu = 402 - 257 = 145 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui correspond exactement au $\Delta\nu$ mesuré sur nos spectres.

D'autre part, si nous changeons de la même quantité ($\sim 14 \text{ cm}^{-1}$) la fréquence trouvée en phase gazeuse⁽⁹⁾ de la vibration ν_{16}' (*) dans les dérivés deutériés, nous retrouvons l'effet isotopique mesuré expérimentalement.

En conséquence nous proposons pour ces bandes "satellites" l'analyse suivante :

$$\begin{aligned} [0,0] & \mp [\nu_{16}(e_{2u}) - \nu_{16}'(e_{2u})](a_{1g}) \pm \nu_6(e_{2g}) \pm n \times \nu_1(a_{1g}) \\ [0,0] & \mp 2[\nu_{16} - \nu_{16}'] \pm \nu_6 \pm n \times \nu_1 \\ [0,0] & \mp 3[\nu_{16} - \nu_{16}'] \pm \nu_6 \pm n \pm \nu_1 \end{aligned}$$

Ce sont les séquences de la phase gazeuse, où n quanta de la vibration ν_{16} sont excités à l'état électronique de départ et n quanta de la même vibration plus un quantum du mode ν_6 , à l'état électronique d'arrivée. Par conséquent, contrairement à ce qui est normalement admis, il serait possible d'observer la présence des bandes "chaudes" dans les spectres électroniques de certaines molécules polyatomiques en solution solide à 77°K (**).

2.2.- L'ETUDE DE LA PHOSPHORESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

2.2.1.- Les bandes "chaudes" en phosphorescence. Nous avons obtenu et analysé les spectres de phosphorescence du benzène et dérivés isotopiques (dix espèces moléculaires au total). La première bande que l'on observe dans ces spectres n'est pas la bande $[0,0]$ (transition purement électronique), mais une bande faible de fréquence plus élevée.

D'autre part, la mesure de la différence en fréquence entre cette bande

(*) Il faut préciser que dans les dérivés isotopiques à symétrie inférieure à la trigonale, les vibrations dégénérées éclatent en deux composantes, or c'est la composante ν_{16b} qui est seulement active dans ces bandes satellites.

(**) On connaît des systèmes où la constantes de vitesse de relaxation vibrationnelle à l'état solide est du même ordre de grandeur que celle de la translation radiative ; mais il s'agit toujours des molécules diatomiques avec très peu de degré de liberté et de niveaux de vibrations très espacés ; il est facile à concevoir que ces systèmes perdent de l'énergie vibrationnelle dans le solide, où des processus multiphonons sont nécessaires, plutôt lentement. Voir à ce propos, D.S.Tinti et G.W.Robinson, J.Chem.Phys., 49, 3229 (1964), où l'on fait références aux travaux de Vegard, Broida et d'autres.

"satellite" et la bande $[0,0]$ met en évidence un effet isotopique marqué.

En outre, l'étude de ces spectres en fonction de la température montre que l'intensité de cette bande en question augmente très sensiblement avec la température par rapport à l'intensité des autres bandes (*).

Nous avons montré par ailleurs (Chap.V, sect.3), lors de l'étude du polymorphisme cristallin du cyclohexane, comment les solutions de benzène dans ce solvant, refroidies brutalement dans l'azote liquide, donnent des spectres où toutes les bandes éclatent en deux composantes ; l'écartement de ces doublets étant de 81 cm^{-1} en fluorescence (et absorption) et de 59 cm^{-1} en phosphorescence. Or, notre bande satellite montre effectivement cet éclatement par trempe, les deux composantes étant séparées d'environ 60 cm^{-1} .

L'effet isotopique montre qu'il s'agit d'un phénomène intramoléculaire. D'un autre côté, l'effet de température et le phénomène du dédoublement montrent que cette bande appartient à la transition de phosphorescence et non pas à la "queue" d'émission de la fluorescence.

Une bande d'émission déplacée vers le "bleu" par rapport à la bande $[0,0]$ doit provenir nécessairement d'un niveau de vibration ($E_v > 200 \text{ cm}^{-1}$) de l'état électronique excité, dont la durée de vie, dans nos conditions expérimentales, est de l'ordre de 10 sec. !

2.2.2.- *L'attribution.* Nous commencerons par faire l'hypothèse la plus simple : cette bande provient de l'excitation d'une seule vibration fondamentale à l'état électronique excité.

Ensuite et puisqu'elle est observée dans le spectre de toutes les espèces étudiées, elle doit correspondre à un mode actif commun à toutes ces espèces dans le spectre "froid". Nos analyses (voir seconde partie) montrent que les seuls modes actifs communs sont :

$$\begin{aligned} & \nu_4(b_{2g}, 702), \nu_5(b_{2g}, 990), \nu_6(e_{2g}, 608), \nu_7(e_{2g}, 3047), \\ & \nu_8(e_{2g}, 1596), \nu_9(e_{2g}, 1174) \text{ et } \nu_{10}(e_{1g}, 847) ; \end{aligned}$$

(*) L'intensité globale de la phosphorescence est très sensible à la température : elle diminue rapidement avec cette dernière augmentant. Dans cette étude en fonction de la température, nous sommes allés seulement jusqu'à 160°K , les temps de pose ici étant déjà de plusieurs heures !

entre parenthèses sont données la symétrie et la fréquence (à l'état fondamental) en cm^{-1} pour l'espèce C_6H_6 .

Les modes ν_5 , ν_7 , ν_8 et ν_9 doivent être écartés d'emblée, sinon il faudrait admettre des changements brutaux dans les constantes de force en passant de l'état fondamental au premier état triplet.

Il est peu probable que ce soit le mode ν_6 , car l'intensité de la bande "froide" correspondante est aussi faible que la bande "chaude", et on pourrait se demander, à juste titre, pourquoi les autres bandes, qui devraient être plus intenses, ne sont pas visibles. Ce raisonnement comporte cependant l'hypothèse implicite que, pour un mode donné, les facteurs Franck-Condon ne varient pas beaucoup d'un état électronique à l'autre.

Il nous reste le mode ν_4 , vibration hors le plan ; l'attribution de la bande "chaude" à l'excitation de ce mode est appuyée par le fait que le rapport d'intensité $\frac{I_c}{I_f(\nu_4)}$ est à peu près constant dans toutes les espèces étudiées, tandis que $I_f(\nu_4)$ varie énormément d'un composé à l'autre (I_c = intensité de la bande chaude ; $I_f(\nu_4)$ = intensité de la bande froide où intervient le mode ν_4).

Nous proposons donc pour cette bande "chaude" l'analyse suivante :

$$[0,0] + \nu_4' - n \times \nu_1$$

(le premier membre de la progression, $n = 0$, est déjà si faible, que les membres suivants ne sont pas visibles).

Tableau I - ν_4 dans les différents états électroniques (en cm^{-1})

Etat Composé	Fond	Fluoresc.	Phosph.	$P_F(\%)$	$P_P(\%)$
C_6H_6	702	365	251	48	64
$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	698	360	248	48	64
1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$	634	351	240	45	61
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	691	360	237	48	65
C_6D_6	601	306	232	~ 49	~ 61

Si cette attribution que nous venons de faire est correcte, on peut voir sur le tableau I que la perte d'énergie de cette vibration en passant

de l'état fondamental à l'état phosphorescent oscille entre 60 et 65 % ; elle est déjà de l'ordre de 45-50 % à l'état fluorescent.

3.- DERNIERES REFLEXIONS SUR LES PROPRIETES ET LA STRUCTURE DU SYSTEME BENZENE-CYCLOHEXANE

3.1.- LA QUESTION DU DESEQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME SOUS L'ACTION DU RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

Les interprétations que nous venons de faire des "bandes chaudes" en fluorescence et en phosphorescence dans notre système à 77°K ne vont pas sans poser de problèmes. En effet, l'analyse de la fluorescence en phase gazeuse (9)(10) montre que l'intensité de la bande principale et celle de la première bande de la première séquence sont comparables ; cependant à 300°K les populations des deux niveaux sont dans le rapport

$$\frac{N_{244}}{N_0} = e^{-\frac{244}{0,7 \times 300}} \approx \frac{1}{2} ;$$

à 77°K les deux populations devraient être dans le rapport

$$\frac{N_{257}^{(*)}}{N_0} = e^{-\frac{257}{0,7 \times 77}} \approx \frac{1}{120} ;$$

en supposant que les probabilités des deux transitions ne soient pas changées en passant de la phase gazeuse à la phase solide, l'intensité de la bande chaude à 77°K devrait être de l'ordre de 60 fois plus petite que celle de la bande principale. Or ce rapport d'intensité mesuré approximativement (voir sect.2.1.1 de ce chapitre) au densitomètre est, à 77°K, d'environ 1/8 ; on constate donc que le benzène, soumis au rayonnement UV de la lampe à Hg (basse pression) est en déséquilibre thermodynamique avec la matrice.

D'autre part, le tracé de la courbe $\ln I_0/I_s$ en fonction de $1/T$ (sect. 2.1.1) montre deux faits pour le moins surprenants :

a) Malgré l'état de déséquilibre, dont on vient de parler, le système semble obéir à la loi de Boltzman.

(*) L'énergie du niveau excité est changée à cause de l'effet de matrice sur la fréquence de la vibration ν_{16} .

b) La pente mesurée sur la courbe ($150 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$) ne coïncide pas avec la valeur réelle de la fréquence (257 cm^{-1}) de la vibration excitée thermiquement à l'état $^1B_{2u}$ (ceci peut-être à cause de ce déséquilibre thermique).

Nous arrivons à la même conclusion (état de déséquilibre thermodynamique) pour l'état phosphorescent ; le rapport d'intensité, mesuré sur les plaques, entre la bande $[0,0] + \nu_4'$ et $[0,0] - \nu_4$ est de l'ordre de $1/7$; si l'on suppose, en première approximation que la probabilité des deux transitions est la même au facteur de Boltzman près, c'est ce dernier qui va conditionner le rapport des intensités des deux bandes. Or, nous avons vu plus haut que ce facteur pour un niveau d'environ 250 cm^{-1} est de l'ordre de $1/120$. Le système est donc en net déséquilibre thermique sous l'action du rayonnement (toujours, évidemment, dans l'hypothèse que notre attribution de ces bandes satellites soit correcte).

3.2.- LA STRUCTURE DU SYSTEME ET L'EFFET MOSSBAUER ELECTRONIQUE

La durée de vie des états électroniques du benzène ($\tau_{^1B_{2u}} \sim 10^{-7} \text{ sec}$; $\tau_{^3B_{1u}} \sim 10 \text{ sec}$) dans nos conditions expérimentales est suffisamment longue (surtout pour l'état triplet !), comparée au temps que l'on admet pour la relaxation vibrationnelle ($\sim 10^{-12} \text{ sec}$), pour que l'équilibre thermique soit réalisé avant l'émission de la luminescence. Cependant les résultats expérimentaux que nous avons rapportés montrent qu'il y a des molécules de benzène, en quantité non négligeable, qui se trouvent "bloquées" aux niveaux, ν_{16}' dans l'état F, et ν_4' dans l'état P, dans l'incapacité de céder cet excès d'énergie au "bain thermique" constitué par la matrice ; c'est-à-dire qu'au moins pour ces niveaux, la molécule de benzène se trouve dans la "cavité d'inclusion" dans une situation "quasi-adiabatique".

Il faut supposer alors que ces niveaux "chauds" sont "pompés optiquement" sous l'action du rayonnement U.V. de la lampe à mercure, d'après le schéma de la figure 6. En effet, l'énergie de ce rayonnement (2537 Å) est supérieure à celle de l'état fluorescent (E_F) ; on arrive donc à un niveau N de cet état électronique ; d'ici la relaxation vibrationnelle emprunte deux chemins : l'un (selon K_2) menant au niveau $v = 0$, à partir duquel (*) on peut

(*) il est bien évident que les états E_F et E_P peuvent aussi se désactiver par transition sans radiation vers l'état fondamental E_g , mais ceci n'est pas important pour notre problème.

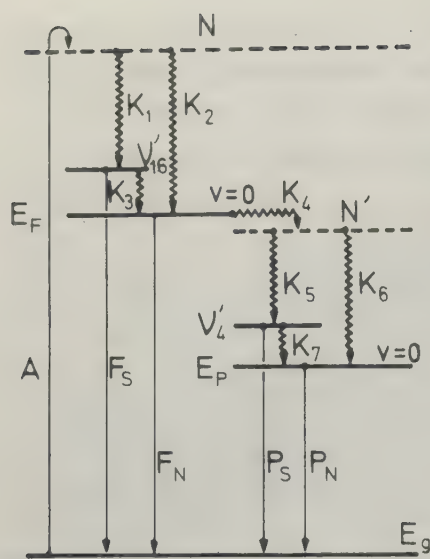


Fig.6- Schéma du pompage optique des niveaux "chauds".

vibration du soluté, qui n'intercombinent pas avec l'état fondamental, soient à leur tour pompés optiquement et n'aient plus la possibilité de se désactiver par rayonnement ; ces molécules se trouveraient, pourrait-on dire, en "attente" que les fluctuations les ramènent à l'état $v = 0$, d'où elles pourront se désactiver par émission de la luminescence ou n'importe quel autre processus. En suivant ce raisonnement, il est maintenant facile d'admettre que dans notre système, sous l'action du rayonnement, il peut y avoir à 77°K une concentration stationnaire de molécules "chaudes" très élevée.

Maintenant il faut rappeler que ces bandes chaudes (et l'effet de température) sont observées avec une particulière netteté dans les solutions de cyclohexane qui montre par ailleurs un caractéristique spectre sans phonons (l'effet Mössbauer électronique - voir Chap.II, sect.1.6).

Les deux phénomènes sont en réalité très cohérents ; en effet, pour qu'il y ait effet Mössbauer, il faut que la probabilité, pour que l'état d'énergie interne du cristal ne change pas pendant la transition électronique du soluté, soit très grande ; pour ce faire, il faut que le couplage du soluté avec les mouvements collectifs du réseau cristallin de la matrice soit très faible, et alors celui-là se trouverait à l'intérieur de la cavité d'inclusion dans un état "quasi-adiabatique".

avoir la fluorescence "froide" F_N (ou normale à la température de 77°K), ou bien, par un processus de conversion interne avec changement de multiplicité (selon K_4) le système d'états triplets sera peuplé, disons à un niveau N' ; l'autre chemin (selon K_1) va nous mener au niveau $v = v'_{16}$. A partir d'ici la molécule peut seulement se désactiver par l'émission de la fluorescence "chaude" F_S , car le chemin K_3 est apparemment bloqué. Le niveau v'_{16} est donc "pompé optiquement". Le même raisonnement peut être appliqué pour le niveau v'_4 en phosphorescence, à partir du niveau de peuplement N' .

Ces niveaux ainsi "pompés" peuvent se désactiver par émission de luminescence, mais la possibilité existe maintenant, pour que, d'autres niveaux de

4.- CONCLUSIONS

Nous avons vu le long de ces deux derniers chapitres concernant les interactions moléculaires comment dans les spectres des molécules aromatiques en matrice cristalline sont complexes, comment les bandes normales sont accompagnées de plusieurs bandes satellites, chacune souvent de nature différente (polymorphisme cristallin ou sites d'orientation non équivalents de la matrice, excitation de phonons localisés ou bandes chaudes). Notre travail montre comment des études détaillées des spectres en fonction de l'histoire thermique des échantillons permettent l'analyse correcte de ces bandes soit-disant satellites.

La détection dans nos spectres des bandes provenant des niveaux de vibration différents de $v = 0$ à l'état de départ de la transition nous permet d'énoncer notre

14^{ème} THESE : Le benzène en solution diluée dans le cyclohexane à 77°K, sous l'action du rayonnement électromagnétique n'est pas en équilibre thermique avec la matrice du solvant.

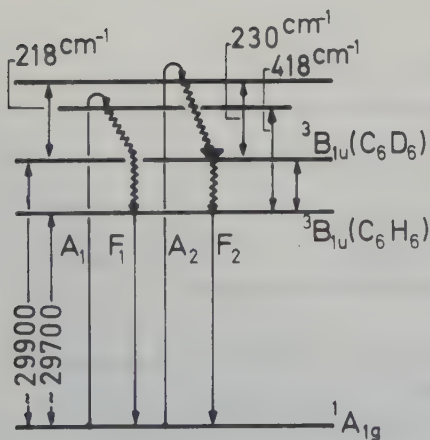
5.- APPENDICE I

L'EXPERIENCE DE CASTRO-ROBINSON

Récemment⁽¹¹⁾ Castro et Robinson ont rapporté, dans un court résumé d'une communication faite à une Réunion Scientifique, quelques données concernant le spectre d'excitation du C_6D_6 dans des cristaux mixtes $C_6D_6-C_6H_6$ à 4,5°K.

Si nous avons bien compris, après lecture du résumé, voici en quoi consiste leur expérience (voir fig.7) :

Ils excitent avec de la lumière monochromatique dans la bande d'absorption du premier état triplet du C_6D_6 (au dessus de 29900 cm^{-1}) ; chaque fois que la matrice absorbe de la lumière, l'énergie d'excitation est rapidement transférée à l'impureté isotopique, C_6H_6 (conc. $\sim 1\%$), dont le niveau $v = 0$ de l'état triplet se trouve 200 cm^{-1}



Fif.7- Schéma de l'expérience Castro-Robinson.

en dessous de celui de la matrice, suivie de l'émission de sa phosphorescence. Ils trouvent deux émissions intenses F_1 et F_2 pour deux λ d'excitation A_1 et A_2 correspondant à 218 et 230 cm^{-1} au dessus du niveau $v = 0$ de l'état ${}^3B_{1u}$ du C_6D_6 . Ils considèrent sans hésitation que ces deux niveaux appartiennent au C_6D_6 ; d'après ces auteurs, sur la base d'une configuration statique hexagonale de l'état triplet, les bandes les plus intenses dans la transition T_1-S_0 doivent être celles où n'interviennent que des modes de la classe e_{2g} ; comme

on s'attend à ce que la vibration e_{2g} de plus faible énergie ait une fréquence d'environ 500 cm^{-1} , le doublet observé est inexplicable sur ces bases. Alors Castro et al.⁽¹¹⁾ essayent de trouver un modèle théorique où l'état triplet serait distordu par effet "pseudo-Jahn-Teller. Malheureusement le rapport⁽¹¹⁾ s'arrête là !

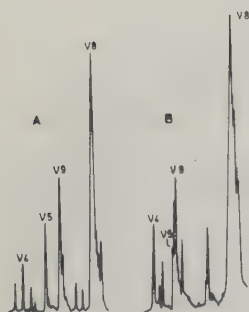


Fig.8- Détail du spectre de phosphorescence montrant l'activité de quelques vibrations (A)- C_6H_6 (B)- C_6D_6

Nous pensons cependant que les résultats de l'expérience de Castro peuvent être expliqués sur la base d'un modèle moléculaire hexagonale.

Commençons d'abord par une remarque importante : s'il est bien vrai que les deux modes de symétrie e_{2g} , v_8 et v_9 sont les plus actifs dans la phosphorescence (voir fig.8), il est aussi non moins vrai que les modes de la classe b_{2g} (hors le plan) présentent une activité considérable (voir tableau II) ; mais en passant du C_6H_6 au C_6D_6 il y a une inversion de l'activité de v_4 et v_5 ; d'ailleurs nous avons constaté que cette inversion est gradative en fonction de la deutération (voir les analyses, seconde partie).

Tableau II - Intensité relative des modes actifs en P

	v_4	v_5	v_9	v_8
C_6H_6	1,5	3	5	10
C_6D_6	3	1,5	5	10

Ensuite, nous rappelons que la bande chaude que nous trouvons dans le spectre de phosphorescence (ce chapitre, sect.2.2) a été attribuée à l'intervention du mode v_4 . Sa fréquence dans le C_6D_6 est de 232 cm^{-1} ; il est donc très probable que la bande à 230 cm^{-1} chez Castro corresponde effectivement

au C_6D_6 et elle serait due à l'excitation de la vibration ν_4 .

Il reste maintenant la bande à 218 cm^{-1} au dessus du niveau $v = 0$ du C_6D_6 ; dans ce cas il s'agirait non d'un niveau d'absorption de la matrice, mais du soluté à $\sim 418\text{ cm}^{-1}$ ($418 - 218 \approx 200\text{ cm}^{-1}$; c'est le déplacement isotopique en allant du C_6H_6 au C_6D_6 , voir fig.7) ; ce niveau correspondrait à la vibration $\nu_5^{(*)}$, dont l'activité en C_6H_6 correspond à celle de ν_4 en C_6D_6 (voir tableau II).

Les implications de cette interprétation du niveau "218" sont très intéressantes ; en effet cela voudrait dire que l'on peut exciter directement la phosphorescence du benzène dans une matrice transparente au rayonnement excitateur, car, bien que l'absorption T_1-S_0 soit trop faible pour être observée, l'émission serait susceptible d'observation, le rapport signal sur bruit étant beaucoup plus favorable dans le dernier cas.

(*) Cette vibration correspond à des déplacements des atomes hors le plan. Comme il a déjà été dit (Chap.V, sect.1.4), les fréquences de ces vibrations hors le plan pour l'état $^1B_{2u}$ sont modifiées dans la solution solide par rapport au gaz (sauf précisément la vibration ν_4 !). La fréquence de ν_5 est de 990 cm^{-1} à l'état $^1A_{1g}$; elle tombe à 775 cm^{-1} dans le gaz (12) ; dans les matrices des gaz rares, elle serait de 754 cm^{-1} (13) ; dans la matrice de cyclohexane, nous lui attribuons une valeur de $\sim 741\text{ cm}^{-1}$. Il n'est donc pas déraisonnable de supposer qu'elle vaut autour de 400 cm^{-1} dans l'état $^3B_{1u}$ (perte en $^1B_{2u} \sim 22\%$; perte en $^3B_{1u} \sim 56\%$).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.D.SPANGLER, N.G.KILMER, J.C.P., 48, 698 (1968)
 - (2) A.FRUEHLING, Ann.Phys. (N.Y.), 6, 40 (1951)
 - (3) I.ICHISHIMA, S.MIZUSHIMA, J.C.P., 18, 1686 (1950)
 - (4) S.C.SIRKAR, D.K.MUKHERJEE, P.K.BISHUI, Ind.J.Phys., 38, 181 (1964)
 - (5) I.HARADA, T.SHIMANOUCI, J.C.P., 46, 2708 (1967)
 - (6) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, 6^{ème} Réunion Européenne de Spectroscopie Moléculaire, Copenhague (Aout, 1965)
 - (7) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 63, 806 (1966)
 - (8) A.LE ROY, Thèses, Université de Paris (Octobre 1968)
 - (9) C.K.INGOLD, C.L.WILSON, J.Chem.Soc., 1936, 941
 - (10) S.LEACH, J.Chim.Phys., 51, 556 (1954)
 - (11) G.CASTRO, D.M.BURLAND, G.W.ROBINSON, Abstracts of the Symp.Molec.Spectr., Ohio State Univer. (1967)
 - (12) C.K.INGOLD et al., J.Chem.Soc., 1948, 406
 - (13) Y.DIAMANT et al., J.Mol.Spectr., 18, 158 (1965).
-

Erratum

Page	Ligne	On lit	On doit lire
Somm. Chap.V	- 17	- SOUDE ELECTRONIQUE	- SONDE ELECTRONIQUE
"	- 35	- l'a... sorption	- l'absorption
3	- 31	- pa refroidissement	- par refroidissement
15	- 3	- comportant une foule	- comportent une foule
"	- 23	- mais les déplacements	- mais des déplacements
15'	- dernière	- Fig. 2, 3 et 4 au verso	- Fig. 2, 3 et 4 ci-contre
15"	- dernière	- Fig. 1, 5 et 6 au recto	- Fig. 1, 5 et 6 ci-contre
14	- dernière	- Voir ref. (5)	- Voir ref. (2)
16	- 10	- des dimensions, de la	- des dimensions de la
22	- 2	- fut decouvert	- furent decouverts
26	- 13	- et c'est à qu'il	- et c'est ce qu'il
29	- 8	- très haute dispersion	- très grande resolution
34	- 5	- rente rente dans	- rente dans
45'	- Leg. Fig. 10	- schématique	- schématique
45'''	- 3	- 0,0- 6(ezg) - 4 x 1(az)	- 0,0- ν_6 (ezg) - $n \times \nu_1$ (az)
45''	- 4	- coïncider	- coïncider
62	- 2	- CAS OCCLUS	- GAZ OCCLUS
66	- Leg. Fig 4	- 3.- Spectre 1 - Spectre 2	- 4.- Spectre 1 - Spectre 2
69	- 15	- qu'elles n'étaient pas	- qu'elles ne soient pas
77	- 9	- ces resultats soient	- ces resultats sont
82	- 3	- de la "SOUDE..."	- de la "SONDE..."
83	- 1 et 2	- fonctions d'onde électro- niques de ce dernier	- fonctions d'onde électro- niques du benzène
84	- 18	- (T_0 S_0)	- (T_1 $\rightarrow$ S_0)
95	- 22	- forme des composants	- forme de composés
96	- 11	- qui gouvernaient	- qui gouvernent
97	- 27	- la constantes	- la constante
120	- 4	- Ils considèrent sans	- Ils affirment sans

Vu et approuvé :

Paris, le 2 Juillet 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences,



G. POITOU.

